

INFORMATION DISCLOSURE CITATION
(Use several sheets if necessary)

Atty. Docket No.	05725.1327-00000	Application No.	Unassigned
Applicant	Laurent VIDAL et al.		
Filing Date	January 16, 2004	Group:	Unassigned

U.S. PATENT DOCUMENTS							
Examiner Initial*		Document Number	Date	Name	Class	Sub Class	Filing Date If Appropriate
	1	4,564,586	Jan. 14, 1986	Aoki et al.			
	2	4,904,575	Feb. 27, 1990	Ono et al.			

FOREIGN PATENT DOCUMENTS							
		Document Number	Date	Country	Class	Sub Class	Translation Yes or No
	3	EP 0 579 204	Jan. 19, 1994	Europe			
	4	JP 2002-341484	Nov. 27, 2002	Japan			Abstract

OTHER DOCUMENTS (Including Author, Title, Date, Pertinent Pages, Etc.)		
	5	English language Derwent Abstract of JP 2002-341484, Nov. 27, 2002.

Examiner	Date Considered
*Examiner: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609; draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.	
Form PTO 1449	Patent and Trademark Office - U.S. Department of Commerce

1/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015285263 **Image available**
WPI Acc No: 2003-346196/*200333*
XRAM Acc No: C03-091649
XRPX Acc No: N03-276777

Heat developing photosensitive material including specific compound for quick heat developing

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 2002341484 A 20021127 JP 2001203372 A 20010704 200333 B

Priority Applications (No Type Date): JP 200167988 A 20010312

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 2002341484 A 45 G03C-001/498

Abstract (Basic): *JP 2002341484* A

NOVELTY - A heat developing photosensitive material including at least a photosensitive silver halide, organic silver salt, a reducing agent and an organic binder on a base, further includes a specific compound (I).

DETAILED DESCRIPTION - A heat developing photosensitive material including at least a photosensitive silver halide, organic silver salt, a reducing agent and an organic binder on a base, further includes a compound of formula (I):

R1=optionally substituted, alkyl, aryl or heterocyclic group;

R2-R5=H, halogen, alkyl, alkoxy, carbamoyl or nitril, or R2 and R3, or R4 and R5 optionally form alkylidene group together, or two of R2 - R5 are optionally combined to form ring;

X=H, halogen alkoxy, aryloxy, acyloxy, sulfonyloxy, amide, alkoxy-carbonyloxy, aryloxy-carbonyl, thio, imide or azo group;
n=0 or 1.

USE - Effectively used in a thermally processed silver system and the like.

pp; 45 DwgNo 0/0

Title Terms: HEAT; DEVELOP; PHOTSENSITISER; MATERIAL; SPECIFIC; COMPOUND;

QUICK; HEAT; DEVELOP

Derwent Class: E13; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-001/498

File Segment: CPI; EngPI

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-341484
(P2002-341484A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 4	G 0 3 C 1/498	5 0 4 2 H 1 2 3
	5 0 2	G 0 3 C 1/498	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2001-203372 (P2001-203372)
(22) 出願日 平成13年7月4日 (2001. 7. 4)
(31) 優先権主張番号 特願2001-67988 (P2001-67988)
(32) 優先日 平成13年3月12日 (2001. 3. 12)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 加藤 和信
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(74) 代理人 100101719
弁理士 野口 恭弘
F ターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA00
BA14 BB00 BB27 BB31 BB39
BC00 BC11 CB00 CB03

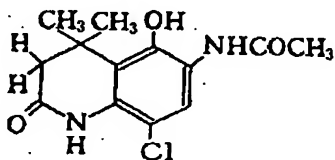
(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 迅速な熱現像が可能であり、熱現像時間を短縮できる熱現像感光材料を提供することであり、特に、かぶりを増加させずに高い画像濃度が得られ、ムラの少ない画像が得られる熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも (a) 感光性ハロゲン化銀、(b) 有機銀塩、(c) 還元剤、および (d) 有機バインダーを有する熱現像感光材料において、次の式で表される化合物等を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

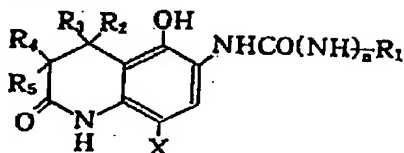
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも(a)感光性ハロゲン化銀、(b)有機銀塩、(c)還元剤、および(d)有機バインダーを有する熱現像感光材料において、次の一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】一般式(1)



式中、 R_1 は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、又はニトリル基を表わし、また R_2 と R_3 、又は R_4 と R_5 が一緒になってアルキリデン基を形成してもよく、 $R_2 \sim R_5$ よりなる群より選ばれた任意の2つが相互に結合して環を形成しても良い。 X は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、チオ基、イミド基、又はアゾ基を表し、 n は0又は1を表す。

【請求項2】 有機バインダーとして水分散ラテックスを用いて製造された請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項3】 還元剤が水中に固体分散された微粒子として導入された請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項4】 一般式(1)の化合物が水中に固体分散された微粒子として導入された請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項5】 ハロゲン放出プレカーサーを含有する請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項6】 超硬調化剤を含有する請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項7】 超硬調化剤が水中に固体分散された微粒子として導入された請求項6に記載の熱現像感光材料。

【請求項8】 ハロゲン放出プレカーサーが水中に固体分散された微粒子として導入された請求項5に記載の熱現像感光材料。

【請求項9】 一般式(1)において、 R_1 がアリール基である請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項10】 一般式(1)において、 R_1 が無置換のアルキル基である請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項11】 一般式(1)において、 R_1 が置換基としてスルホンアミド基を有するアリール基である請求項9に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に関

し、特に、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない、新規な熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料が、数多く知られている。その中には、環境保全に寄与し画像形成手段を簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術がある。熱現像により画像を形成する方法は、例えば、米国特許第3,152,904号明細書、同第3,457,075号明細書、およびD. クロスタボア(Klosterboer)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials) Nebllette 第8版、J. スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第9章、第279頁、1989年)に記載されている。このような熱現像感光材料は、還元可能な非感光性の銀源(例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒(例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有する。感光材料は常温で安定であるが、露光後に高温(例えば、80℃以上)に加熱したときに、還元可能な銀源(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光により形成された潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色になり、非露光領域と対照をなすことから画像の形成がなされる。

【0003】 形成される画像濃度は、熱現像温度と時間によって制御される。しかしながら、加熱方法や手段、画像記録材料の現像特性によって常に一定の均一な画像が得られるとは限らない。湿式現像のように一定温度の処理液に浸漬する場合に比べて、濃度ムラが出易く、熱現像画像形成の一つの大きな課題であった。その解決には、画像形成が飽和するまで十分な現像温度と時間をかけることが有効であるが、弊害としてかぶりの増加や銀色調の変化などの品質の劣化、および処理速度の減少などの生産性の低下を伴う問題があった。

【0004】 熱現像処理の迅速化のために、現像促進剤として高活性の還元剤を用いることが提案されている。例えば、特開平10-221806号公報には、還元剤としてヒンダードフェノール化合物やビスフェノール化合物を使用して、現像促進剤としてスルホンアミドフェノール化合物が記載されている。この場合の現像促進剤は主還元剤よりも高活性の還元剤であって、これにより現像の初期段階の現像進行を早めることができる。このような現像促進剤は、主還元剤に対して多量に用いると

かぶりなどの弊害が生じるため、限定された添加量でしか用いることができない。従って、その効果も限定される。

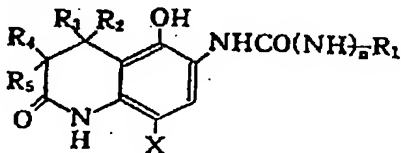
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、迅速な熱現像が可能であり、熱現像時間を短縮できる熱現像感光材料を提供することであり、特に、かぶりを増加させずに高い画像濃度が得られ、ムラの少ない画像が得られる熱現像感光材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、支持体上に、少なくとも(a)感光性ハロゲン化銀、(b)有機銀塩、(c)還元剤、および(d)有機バインダーを有する熱現像感光材料において、次の一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする熱現像感光材料を使用することによって、所望の効果を奏する優れた熱現像感光材料を提供しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【化2】一般式(1)



式中、 R_1 は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、又はニトリル基を表し、また R_2 と R_3 、又は R_4 と R_5 が一緒になってアルキリデン基を形成してもよく、 $R_2 \sim R_5$ でよりなる群から選ばれた任意の2つが相互に結合して環を形成しても良い。 X は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、チオ基、イミド基、又はアゾ基を表し、 n は0又は1を表す。

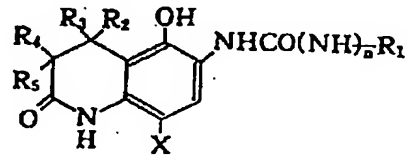
【0007】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施態様として、有機バインダーとして水分散ラテックスを用いて製造する態様、還元剤が水中に固体分散された微粒子として感光材料に導入された態様、一般式(1)の化合物が水中に固体分散された微粒子として導入された態様、ハロゲン放出プレカーサーを含有する態様、超硬調化剤を含有する態様、超硬調化剤が水中に固体分散された微粒子として導入された態様、ハロゲン放出プレカーサーが水中に固体分散された微粒子として導入された態様、一般式(1)において R_1 がアリール基である態様、一般式(1)において R_1 が無置換のアルキル基である態

様、一般式(1)において R_1 が置換基としてスルホンアミド基と有するアリール基である態様を挙げることができる。

【0008】本発明の一般式(1)の化合物について説明する。

【化3】



【0009】一般式(1)において R_1 は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、又はニトリル基を表し、さらに R_2 と R_3 、または R_4 と R_5 が一緒になってアルキリデン基を形成してもよく、 $R_2 \sim R_5$ よりなる群から選ばれた任意の2つが相互に環を形成してもよく、 $R_2 \sim R_5$ のうち同時に3個以上が水素であることはなく、同時に2個が水素の場合にはそれ以外の R_2 から R_5 で相互に環を形成しているか R_2 と R_3 または R_4 と R_5 が水素であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、チオ基、イミド基、又はアゾ基を表し、 n は0又は1を表す。以下に一般式(1)における $R_1 \sim R_5$ 、 X 、 n について詳述する。一般式(1)において R_1 は、鎖状もしくは環状の好ましくは炭素数1~32のアルキル基(例えば、メチル基、ブチル基、トリデシル基、シクロヘキシル基など)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基など)、又は複素環基(例えば、2-ピリジル基、2-イミダゾリル基、2-フリル基、6-キノリル基など)を表し、これらは、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、2-メトキシエトキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ基、2-クロロフェノキシ基など)、カルボキシ基、カルボニル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基など)、エステル基(例えば、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、ブトキシスルホニル基、トルエンスルホニルオキシ基など)、アミド基(例えば、アセチルアミノ基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、メタンスルホンアミド基、ブチルスルファモイル基など)、スルファミド基(例えば、ジプロピルスルファモイルアミノ基など)、イミド基(例えば、サクシンイミド基、ヒダントイニル基など)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、ジメチルウレイド基など)、スルホニル基

(例えば、メタンスルホニル基など)、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、チオ基(例えば、エチルチオ基、フェニルチオ基など)などから選ばれた置換基で置換されていてよい。一般式(1)において R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、鎖状もしくは環状のアルキル基(例えば、メチル基、ブチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、ブトキシ基、テトラデシルオキシ基など)、カルバモイル基(例えばジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基など)、又はニトリル基を表し、 R_2 と R_3 または R_4 と R_5 が一緒になってアルキリデン基を形成してもよく、これらのうち置換可能な基は R_1 に許容される置換基群から選ばれた任意の置換基で置換されていてよい。一般式

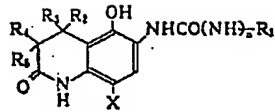
(1)において $R_2 \sim R_5$ よりなる群より選ばれた任意の2つの基が相互に結合して環を形成してもよい。一般式(1)において $R_2 \sim R_5$ のうち同時に3個以上が水素であることはなく、 $R_2 \sim R_5$ のうち同時に2個以上が水素である場合は、 $R_2 \sim R_5$ で相互に環を形成しているか、 R_2 と R_3 又は R_4 と R_5 が水素である。一般式(1)においてXは、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、アルコキシ基(例えば、エトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエチルカルバモイル基、カルボキシメトキシ基、メチルスルホニルエトキシ基など)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、4-カルボキシフェノキシ基など)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、テトラデカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、スルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基など)、

アミド基(例えば、ジクロロアセチルアミノ基、ヘプタフルオロブチルアミノ基、メタンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基など)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、エトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニル基など)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ基など)、チオ基(例えば、フェニルチオ基、テトラゾリルチオ基など)、イミド基(例えば、スクシンイミド基、ヒダントイニル基)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ基など)が挙げられ、これらは写真的に有用な基を含んでいてもよい。一般式(1)において n は0又は1を表す。一般式(1)において n が0のとき好ましい R_1 は置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基で、置換アリール基が更に好ましい。一般式(1)において n が1のとき好ましい R_1 は置換されたアリール基または置換もしくは無置換の複素環基である。一般式(1)において好ましい n は0である。一般式(1)において $R_2 \sim R_5$ よりなる群より選ばれた任意の2つの基が相互に結合して環を形成するとき、好ましい環員数は3から7であり、5ないし6が最も好ましい。

【0010】本発明の一般式(1)で表される化合物の具体例としては、特開昭56-104333に記載の化合物(1)～(28)、特開昭58-102936に記載の化合物(1)～(35)、特公平4-20173に記載の化合物(1)～(33)、特開平7-294714に記載の化合物(1)～(28)、特開昭63-29756に記載の化合物(I-1)～(I-50)が挙げられる。その一部を次に示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0011】

【化4】



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	n
1	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
2	-C ₆ H ₁₁	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
3	-C ₇ H ₁₅	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
4	-C ₈ H ₁₇	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
5	-C ₁₀ H ₂₁	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
6	-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
7		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
8		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
9		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
10		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0

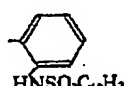

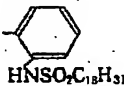
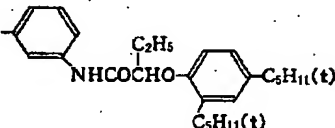
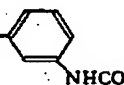
【0012】

【化5】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	n
11		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
12		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
13		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
14		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
15		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0

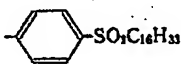
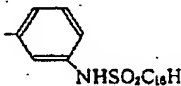
【0013】

【化6】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	n
16	 HNSO ₂ C ₁₀ H ₂₁	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
17	 HNSO ₂ C ₁₂ H ₂₅	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
18	 HNSO ₂ C ₁₈ H ₃₇	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
19	 C ₂ H ₅ NHCOCHO C ₅ H ₁₁ (t)	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
20	 NHCOC ₁₁ H ₂₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0

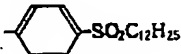
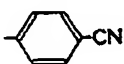
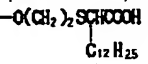
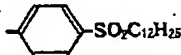
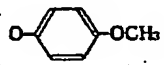
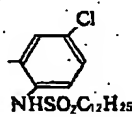
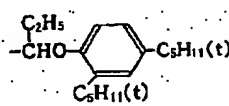
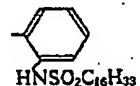
【0014】

【化7】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	n
21	 SO ₂ C ₁₆ H ₃₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H	1
22	 NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H	1


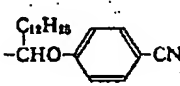
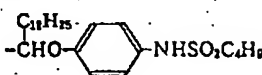
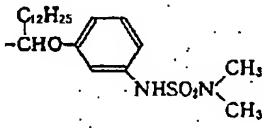
【0015】

【化8】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	n
23		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-O(CH ₂) ₃ COOH	1
24		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H		1
25		-CH ₃	-CH ₃	-H	-H		1
26		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-Cl	0
27		-H		-(CH ₂) ₄ -	-H	-Cl	0
28		-(CH ₂) ₄ -		-H	-H	-Cl	0

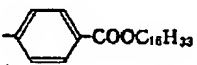
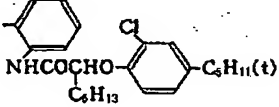
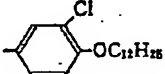
【0016】

【化9】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	n
29		-H	-H	-CONHC ₄ H ₉	-CH ₃	-Cl	0
30	//		=CH ₂	-CH ₃	-CH ₃	-Cl	0
31	//	-CH ₃	-CH ₃	-OC ₂ H ₅	-H	-Cl	0
32		-CH ₃	-CH ₃	-CN	-H	-Cl	0
33	-C ₆ F ₅	-C ₇ H ₁₅	-C ₂ H ₅	-H	-H	-Cl	0
34		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-H	-Cl	0
35		-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0

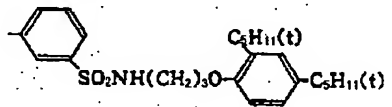
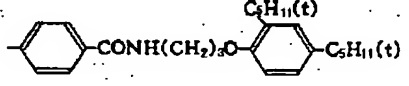
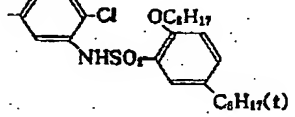
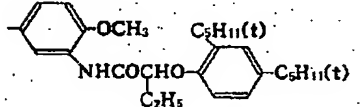
【0017】

【化10】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	n
36		-C ₆ H ₅	-CH ₃	-H	-H	-Cl	0
37		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0
38		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0

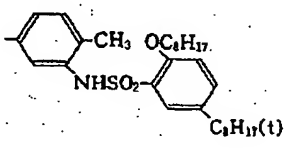
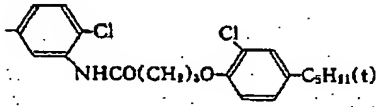
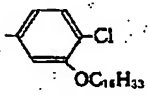
【0018】

【化11】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	n
39		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0
40		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0
41		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0
42		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0

【0019】

【化12】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	n
43		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0
44		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0
45		H	H	H	H	Cl	0

【0020】

【化13】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X	n
46		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0
47		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0
48		CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	0

【0021】本発明の一般式(1)で表される化合物の合成は、特公平4-20173、特開昭60-159851、特開平7-294714に記載の方法で行うことができる。

【0022】本発明の一般式(1)の化合物は一般に画像形成層に添加されるのが好ましい。本発明の一般式(1)の化合物は、画像形成層のトータル銀1モル当たり0.0001~1.0モル、好ましくは0.001~0.5モル、より好ましくは0.003~0.3モル用いられる。

【0023】本発明に用いる一般式(1)の化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン等)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。あるいは、既によく知られている乳化分散法に従って、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテート、ジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチル、シクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。または、よく知られている固体分散法に従って、ボールミル、コロイドミル、サンドグライNDERミル、マントンゴーリン、マイクロフルイダイザーまたは超音波によって一般式(1)の化合物の粉末を水の中に分散し、本発明の感光材料の製造に用いることができる。

【0024】本発明の一般式(1)で表される化合物の好ましい添加方法は、固体分散によって、0.01μm~10μm、好ましくは0.05μm~1μmの微細な粒子にして感光材料の塗布液に添加する方法である。

【0025】本発明の熱現像感光材料には超硬調化剤を用いることができる。本発明で用いる超硬調化剤の種類は特に限定されないが、好ましい超硬調化剤として、特

開2000-284399号明細書に記載の式(H)で表されるヒドラジン誘導体(具体的には同明細書の表1~表4に記載のヒドラジン誘導体)、特開平10-10672号公報、特開平10-161270号公報、特開平10-62898号公報、特開平9-304870号公報、特開平9-304872号公報、特開平9-304871号公報、特開平10-31282号公報、米国特許第5,496,695号明細書、欧州特許公開第741,320号公報に記載のすべてのヒドラジン誘導体を挙げることができる。また、特開2000-284399号明細書に記載の式(1)~(3)で表される置換アルケン誘導体、置換イソオキサゾール誘導体および特定のアセタール化合物、さらに好ましくは同明細書に記載の式(A)または式(B)で表される環状化合物、具体的には同明細書の化8~化12に記載の化合物1~7も用いることができる。さらに、これら超硬調化剤を複数併用してもよい。

【0026】上記超硬調化剤は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、超硬調化剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して感光材料に導入することができる。超硬調化剤は、支持体に対して画像形成層側のいずれの層に添加してもよいが、該画像形成層あるいは

それに隣接する層に添加することが好ましい。超硬調化剤の添加量は銀1モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0027】また上記の化合物の他に、米国特許第5,545,515号明細書、同第5,635,339号明細書、同第5,654,130号明細書、国際公開WO97/34196号公報、米国特許第5,686,228号明細書に記載の化合物、或いはまた特開平11-119372号公報、特開平11-133546号公報、特開平11-119373号公報、特開平11-109546号公報、特開平11-95365号公報、特開平11-95366号公報、特開平11-149136号公報に記載の化合物を用いてもよい。

【0028】本発明に用いることができる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は、還元可能な銀イオン源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯体安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70質量%を構成することができる。好ましい有機銀塩として、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を挙げることができる。具体的には、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを挙げることができる。

【0029】本発明においては、上記の有機酸銀ないしは有機酸銀の混合物の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましく、ベヘン酸銀含有率85モル%以上の有機酸銀を用いることがさらに好ましい。ここでベヘン酸銀含有率とは、使用する有機酸銀に対するベヘン酸銀のモル分率を示す。本発明に用いる有機酸銀中に含まれるベヘン酸銀以外の有機酸銀としては、上記の例示有機酸銀を好ましく用いることができる。本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、上記の有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることにより調製される。これらの調製方法については、特開2000-292882号明細書の段落番号0019～0021に記載の方法を用いることができる。

【0030】本発明においては、液体を混合するための

密閉手段の中に硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液を添加することにより有機酸銀を調製する方法を好ましく用いることができる。具体的には、特開2001-33907号明細書に記載されている方法を用いることができる。本発明においては有機酸銀の調製時に、硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液、あるいは反応液には水に可溶な分散剤を添加することができる。ここで用いる分散剤の種類および使用量については、特開2000-305214号明細書の段落番号0052に具体例が記載されている。

【0031】本発明に用いる有機酸銀は第3アルコールの存在下で調製することが好ましい。第3アルコールとしては、好ましくは総炭素数15以下の化合物が好ましく、10以下の化合物が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられるが、本発明で使用する第3アルコールはこれに限定されない。本発明に用いる第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、本発明で用いる第3アルコールは、有機酸銀調製の溶媒としての水に対して質量比で0.01～1.0の範囲で使用することができるが、0.03～1.0の範囲で使用するが好ましい。

【0032】本発明に用いることができる有機銀塩の形状やサイズは特に制限されないが、特開2000-292882号明細書の段落番号0024に記載のものを用いることが好ましい。有機銀塩の形状は、有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像から求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）は好ましくは80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。測定方法としては、例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。この測定法での平均粒子サイズとしては0.05 μm ～10.0 μm の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましい平均粒子サイズは0.1 μm ～5.0 μm 、さらに好ましい平均粒子サイズは0.1 μm ～2.0 μm である。

【0033】本発明に用いる有機銀塩は、脱塩したものであることが好ましい。脱塩法は特に制限されず、公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。限外濾過の方法については、特開2000-305214号明細書に記載の方法を用いることができる。本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散

物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。これらの分散方法については特開2000-292882号明細書の段落番号0027~0038に記載の方法を用いることができる。

【0034】本発明で用いる有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。具体的には、体積荷重平均直径の標準偏差を体積荷重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。本発明に用いる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水からなるものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5~50質量%であることが好ましく、特に10~30質量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して0.5~30質量%、特に1~15質量%の範囲が好ましい。本発明で用いる有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として0.1~5 g/m²が好ましく、さらに好ましくは1~3 g/m²である。

【0035】本発明に用いる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成については、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法で粒子形成することができるが、特にこの方法に限定されるものではない。ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、十四面体、平板状、球状、棒状、ジャガイモ状等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子あるいは平板状粒子が好ましい。粒子のアスペクト比、面指数など粒子形状の特徴については、特開平11-119374号公報の段落番号0225に記載されているものと同じである。また、ハロゲン組成の分布はハロゲン化銀粒子の内部と表面において均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは2~5重構造、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0036】本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒径分布は、単分散度の値が30%以下であり、好ましくは1~20%であり、さらに5~15%である。ここで単分散度は、粒径の標準偏差を平均粒径で割った値の百分率（%）（変動係数）として定義されるものである。なおハロゲン化銀粒子の粒径は、便宜上、立方体粒子の場合

は稜長で表し、その他の粒子（八面体、十四面体、平板状など）は投影面積円相当直径で算出する。本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。特に好ましい金属錯体は、(NH₄)₃Rh(H₂O)Cl₅、K₂Ru(NO)Cl₅、K₃IrCl₆、K₄Fe(CN)₆である。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1×10⁻⁹モル~1×10⁻³モルの範囲が好ましく、1×10⁻⁸モル~1×10⁻⁴モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号公報等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。これら重金属の種類、添加方法に関しては、特開平11-119374号公報の段落番号0227~0240に記載されている。

【0037】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている水洗法により脱塩することができるが、本発明においては脱塩しなくてもよい。本発明で用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は化学増感することが好ましい。化学増感については、特開平11-119374号公報の段落番号0242~0250に記載されている方法を用いることが好ましい。本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0038】本発明で用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は色増感することが好ましい。本発明に用いることができる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば、550 nm~750 nmの波長領域を分光増感する色素としては、特開平10-186572号公報の一般式(II)で表される色素が挙げられ、具体的にはII-6、II-7、II-14、II-15、II-18、II-23、II-25の色素を好ましい色素として例示することができる。また、750~1400 nmの波長領域を分光増感する色素としては、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素が挙げられ、具体的には(25)、(26)、(30)、(32)、(36)、(37)、(41)、(49)、(54)の色素を好ましい色素として例示することができる。さらに、J-bandを形成する色素として、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書の実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素を好まし

い色素として例示することができる。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【0039】これら増感色素の添加については、特開平11-119374号公報の段落番号0106に記載されている方法で添加することができるが、特に、この方法に限定されるものではない。本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【0040】本発明に用いる感光性ハロゲン化銀に含有するゼラチンとしては、感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。低分子量ゼラチンの分子量は、500～60,000であり、好ましくは分子量1,000～40,000である。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。また、粒子形成時は通常のゼラチン（分子量100,000程度）を使用し、脱塩処理後の分散時に低分子量ゼラチンを使用してもよい。分散媒の濃度は0.05～20質量%にすることができるが、取り扱い上5～15質量%の濃度域が好ましい。ゼラチンの種類としては、通常アルカリ処理ゼラチンが用いられるが、その他に酸処理ゼラチン、フタル化ゼラチンの如き修飾ゼラチンも用いることができる。

【0041】本発明に用いる感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけを用いてもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）を併用してもよい。本発明で用いる感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル～0.5モルが好ましく、0.02モル～0.3モルがより好ましく、0.03モル～0.25モルが特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製を終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に得られる限り特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0042】本発明の還元剤について説明する。本発明の熱画像形成材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを

金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール類が好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカサーであってもよい。

【0043】特に好ましい還元剤は、少なくとも1つのフェノール性水酸基を有し、そのオルト位が水素以外の置換基で置換されている化合物である。フェノール環が1つでも良いし、複数個を1分子内に有してもよい。特に好ましい還元剤の具体例は、特開平9-274274号の[0062]～[0074]に記載されている一般式(Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (III), (IVa), (IVb)で表される化合物であり、その具体例は[化28]～[化32]に示されている。特に好ましい具体例はR-I-1～R-I-44の化合物である。

【0044】本発明の還元剤の使用量は好ましくは銀1モル当たり 10^{-3} ～10モル、特に 10^{-2} ～1.5モルである。また、超硬調化剤と用いる場合、還元剤と超硬調化剤のモル比は1: 10^{-3} ～1: 10^{-1} の範囲に設定するのが好ましい。

【0045】有機銀塩を利用した熱現像感光材料に用いられるその他の還元剤としては、特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび／またはヒドラジンの組合せ（例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたは

ホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど) ; フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸 ; アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ (例えば、フェノチアジンと2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど) ; エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体 ; 2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジブプロモ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチルおよびビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール ; ビス-β-ナフトールと1, 3-ジヒドロキシベンゼン誘導体 (例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2', 4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど) の組合せ ; 3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン ; ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン ; 2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤 ; 2-フェニルインダン-1, 3-ジオンなど ; 2, 2-ジメチル-7-メチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン ; 2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジンなどの1, 4-ジヒドロピリジン ; ビスフェノール (例えば、ビス (2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メチルフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、4, 4-エチリデン-ビス (2-メチル-6-メチルフェノール) 、1, 1'-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -3, 5, 5-トリメチルヘキサノールおよび2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパンなど) ; アスコルビン酸誘導体 (例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど) ; ならびにベンジルおよびビアセチルなどのアルデヒドおよびケトン ; 3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1, 3-ジオン ; クロマンノール (トコフェロールなど) などがある。

【0046】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよいが、水不溶性の物質の場合、水が分散媒である固体微粒子分散物であることが好ましい。固体微粒子分散は公知の微細化手段 (例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど) で行われる。また、固体微粒子分散の際に分散助剤を用いてもよい。

【0047】本発明の疎水性、かつ熱可塑性バインダーについて説明する。本発明の有機バインダーは、疎水性

でかつ熱可塑性の有機ポリマーが用いられる。本発明で意味する熱可塑性は、物理的用語の熱可塑性より広義であり、ある温度以上に加熱された時に、そのポリマーの有する特性によって軟化、あるいは熔融状態となりうる性質を意味する。従って、SBRポリマーなどもその架橋度によってゴム弾性を有するが、本発明の主旨に従って、熱現像温度に加熱されることによって、軟化、もしくは融解して物質の移動拡散が容易になり現像反応が起こり得る状態を形成する限りにおいて本発明に包含される。その他の3次元架橋ポリマーに関しても同様である。天然ポリマーや合成樹脂ポリマーおよびコポリマーその他のフィルムを形成する媒体であり、例えば : 疎水性に変性されたゼラチン、変性ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ (ビニルピロリドン)、ポリ (酢酸ビニル)、ポリ (塩化ビニル)、ポリ (アクリレート) 類、ポリ (メチルメタアクリレート) 類、コポリ (スチレン-無水マレイン酸)、コポリ (スチレン-アクリロニトリル)、コポリ (スチレン-ブタジエン)、ポリ (ビニルアセタール) 類 (例えば、ポリ (ビニルホルマール)、およびポリ (ビニルブチラール))、ポリ (エステル) 類、ポリ (ウレタン) 類、フェノキシ樹脂、ポリ (塩化ビニリデン)、ポリ (エポキシド) 類、ポリ (カーボネート) 類、ポリ (ビニルアセテート)、ポリ (アミド) 類などがある。バインダーは水または有機溶媒、またはエマルジョンから被覆形成してもよい。本発明に用いられる有機バインダーとしては、特に、ポリマーラテックスの固形成分が好ましい。ポリマーラテックスは、有機溶剤を使用しなくて塗布できるので塗布膜を乾燥するときには有機溶剤ガスを大気中に発散させないこと、あるいは膜中に有機溶剤が残留しないので熱現像の際に環境にガス化して飛散するなどの害がなく、好ましい。ポリマーラテックス固形成分は全バインダーの50wt%以上であることが好ましい。また、ポリマーラテックスは、これらの層だけではなく、バック層に用いてもよい。特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像画像記録材料を用いる場合には、バック層にもポリマーラテックスを用いることが好ましい。ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン (奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行 (1978))」、「合成ラテックスの応用 (杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行 (1993))」、「合成ラテックスの化学 (室井宗一著、高分子刊行会発行 (1970))」などに記載されている。分散粒

子の平均粒径は1～50,000nm、より好ましくは5～1,000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0048】本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア／シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0049】本発明のバインダーに用いるポリマーラテックスポリマーのT_gは保護層、バック層および有機銀塩層とでは好ましい範囲が異なる。感光性層と有機銀塩層にあつては熱現像時に写真有用素材の拡散を促すため、好ましくは40℃以下であり、さらには-30～40℃が好ましい。保護層やバック層（特に最外層）に用いる場合には種々の機器と接触するために25～100℃のT_gが好ましい。

【0050】本発明のポリマーラテックス固形成分の最低造膜温度（MFT）は-30℃～90℃、より好ましくは0℃～70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶剤）で、例えば前述の「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970）」に記載されている。

【0051】本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5,000～1,000,000、好ましくは10,000～100,000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【0052】本発明の熱現像画像記録材料の有機バインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニ-

トリル／メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx 811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513（以上旭化成工業（株）製）、アロンD7020、D504、D5071（以上三井東圧（株）製）など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0053】本発明において、画像形成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒（分散媒）の60質量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては、水のほか、以下のようなものがある。水／メタノール＝90／10、水／メタノール＝70／30、水／エタノール＝90／10、水／イソプロパノール＝90／10、水／ジメチルホルムアミド＝95／5、水／メタノール／ジメチルホルムアミド＝80／15／5、水／メタノール／ジメチルホルムアミド＝90／5／5。（ただし数字は質量%を表す。）

【0054】本発明の熱現像感光材料には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を超硬調剤と併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウ-

ム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。本発明において好ましく用いることができる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩は、少量で所望の効果を発現するという点から画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加する。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料1m²あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m²が好ましく、0.5～100mg/m²がより好ましい。

【0055】本発明における感光性ハロゲン化銀および／または還元可能な有機銀塩は、既知のカブリ防止剤、安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対してさらに保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号明細書および同第2,694,716号明細書に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号明細書および同第2,444,605号明細書に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号明細書に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号明細書に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号明細書に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号明細書に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号明細書および同第2,597,915号明細書に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号明細書および同第4,442,202号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号明細書および同第4,137,079号明細書、同第4,138,365号明細書および同第4,459,350号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号明細書に記載のリン化合物などがある。

【0056】本発明の熱現像画像記録材料では、画像形成層がかぶり防止剤、および画像安定化剤としてハロゲン放出プレカーサーを含有するのが好ましい。本発明に用いられるハロゲン放出プレカーサーは、熱、あるいは光によってハロゲンを放出しうる化合物である。このような機能を有する化合物は、ハロゲン原子を2つ以上同一炭素原子に置換した有機ポリハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号公報、同50-120328号公報、同51-121332号公報、同54-58022号公報、同56-70543号公報、同56-99335号公報、同59-90842号公報、同61-129642号公報、同62-129845号公報、特開平6-208191号公報、同6-208193号公報、同7-5621号公報、同7-2781号公

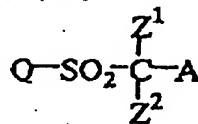
報、同8-15809号公報、米国特許第5,340,712号明細書、同5,369,000号明細書、同5,464,737号明細書に開示されているような化合物が挙げられる。本発明に用いられるハロゲン放出プレカーサーは、2種類以上を併用してもよい。

【0057】本発明に用いられる好ましいハロゲン放出プレカーサーは、一般式（H）で表される化合物である。

【0058】

【化14】

一般式（H）



【0059】一般式（H）において、Qは置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいヘテロ環基を表す。Z¹およびZ²はそれぞれ独立してハロゲン原子を表す。Aは水素原子または電子吸引性基を表す。

【0060】一般式（H）において、Qで表されるアリール基としては好ましくは炭素数6～30のものであり、より好ましくは炭素数6～20の単環または縮環のアリール基であり例えばフェニル基、ナフチル基が挙げられ、特に好ましくはフェニル基である。

【0061】一般式（H）において、Qで表されるヘテロ環基は、N、OまたはSの原子より選ばれたを少なくとも1つの原子を含む3～10員の飽和または不飽和のヘテロ環であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成していてもよい。ヘテロ環基の具体例としては、例えば、チエニル、フリル、ピロリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリニジル、イソインドリニジル、3H-インドリル、インドリル、1H-インダゾリル、アリニル、4H-キノリジニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、β-カルボニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェナルサジニル、フェノチアジニル、フラザニル、フェノキサジニル、イソクロマニル、クロマニル、ピロリジニル、ピロリニル、イミダゾリジニル、イミダゾリニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ピペリジニル、ピペラジニル、インドリニル、イソインドリニル、キヌクリジニル、モリホリニル、トリアゾリル、テトラゾリル、チアジアゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズトリアゾリル、トリアジニル、ウラシル、トリアゾピリミジニルなどが挙げられ、好ましくは、チエニル、ピリジル、イソ

キノリル、キノリル、トリアゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルが挙げられる。

【0062】一般式(H)において、Qで表わされるアリール基またはヘテロ環基は $-\text{SO}_2-\text{C}(Z^1)$ (Z^2) A基の他に置換基を有していても良い。置換基としては一般的に知られており、かつ、写真性能に悪影響を及ぼさないものであればどのような置換基でも良い。例えば、直鎖、分岐、環状又はそれらの組み合わせのアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~12、さらに好ましくは1~4であり、例えば、メチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、tert-アミル、シクロヘキシルなど)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~12、さらに好ましくは2~8であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなど)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~12、さらに好ましくは2~8であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基など)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは6~20、さらに好ましくは6~12であり、例えば、フェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなど)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは0~10、さらに好ましくは0~6であり、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなど)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~12、さらに好ましくは1~8であり、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシなど)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは6~16、さらに好ましくは6~12であり、例えば、フェニルオキシ、2-ナフチルオキシなど)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなど)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~12であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは7~16、さらに好ましくは7~10であり、例えば、フェノキシカルボニルなど)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~10であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシなど)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~10であり、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノなど)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~12であり、例えば、メトキシカルボニルアミノなど)、アリールオキシカルボニルアミノ基

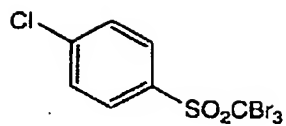
(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは7~16、さらに好ましくは7~12であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノなど)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなど)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは0~16、さらに好ましくは0~12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなど)、カルバモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは0~16、さらに好ましくは0~12であり、例えば、カルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなど)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなど)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、メチルチオ、エチルチオなど)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは6~16、さらに好ましくは6~12であり、例えば、フェニルチオなど)、アリールスルホニル基若しくはアルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、メシル、ベンゼンスルホニル、トシルなど)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、メタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなど)、燐酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、ジエチル燐酸アミド、フェニル燐酸アミドなど)、水酸基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基またはその塩、カルボキシ基またはその塩、ニトロ基、ヒドロキサム基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、スルホニルチオ基、チオスルホニル基、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モリホルルなど)、ジスルフィド基、ポリエチレンオキシ基、4級アンモニウム基などが挙げられる。これらはさらに置換されていてもよい。

【0063】 Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立してハロゲン原子を表し、好ましくは臭素原子である。Aは水素原子または電子吸引性基を表し、好ましくは水素原子または臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。以下にハロゲン放出プレカーサーの具体例を挙げるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

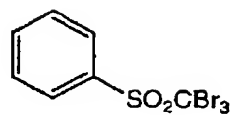
【0064】

【化15】

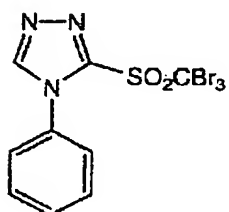
II - 1



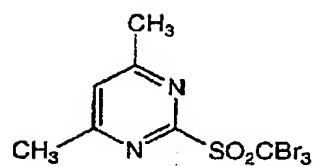
II - 2



II - 3

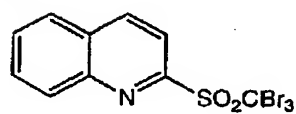


II - 4



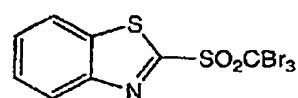
【0065】

II - 5

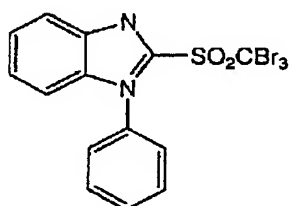


【化16】

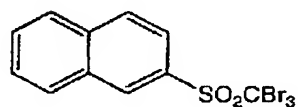
II - 6



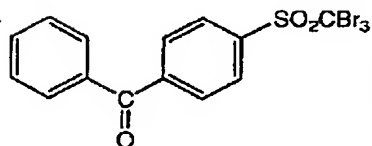
II - 7



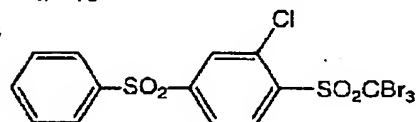
II - 8



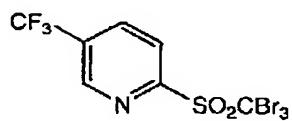
II - 9



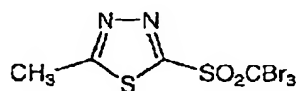
II - 10



II - 11



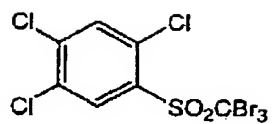
II - 12



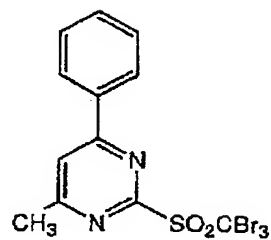
【0066】

【化17】

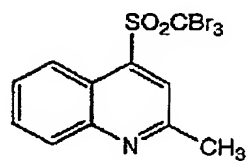
II - 13



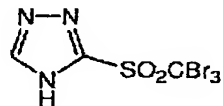
II - 14



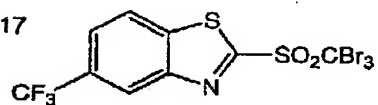
II - 15



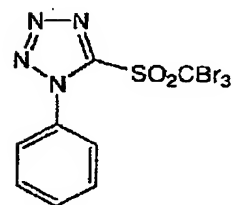
II - 16



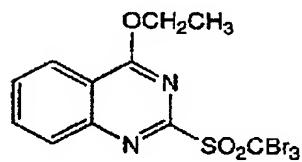
II - 17



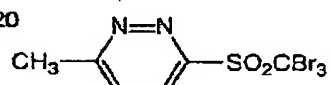
II - 18



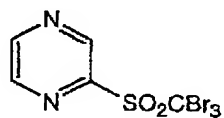
II - 19



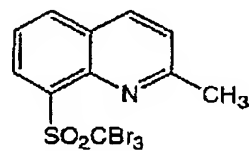
II - 20



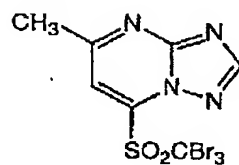
II - 21



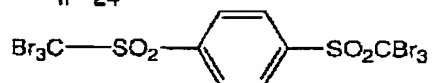
II - 22



II - 23

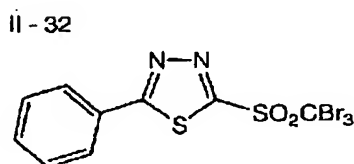
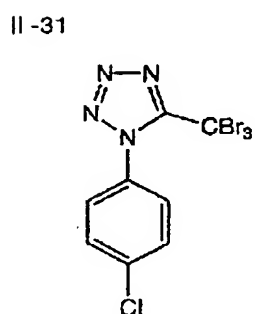
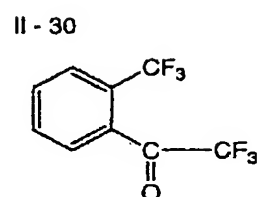
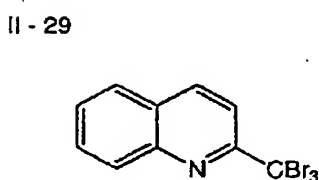
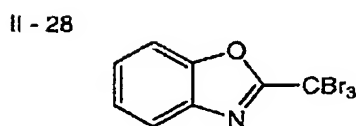
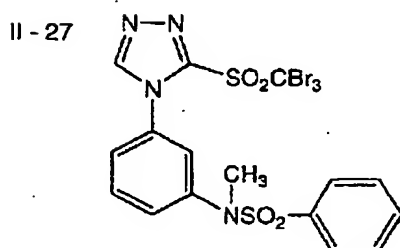
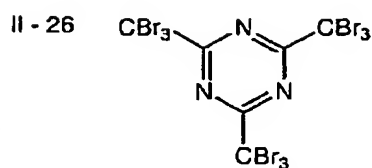
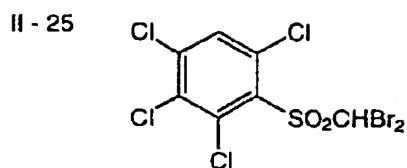


II - 24

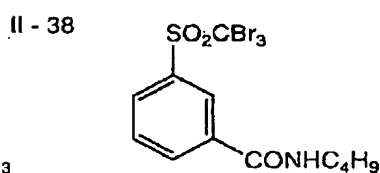
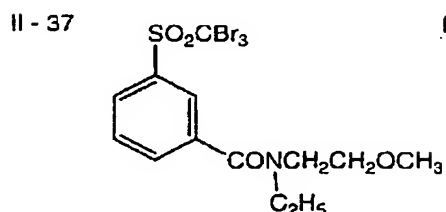
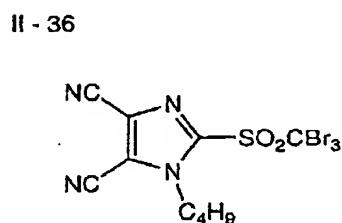
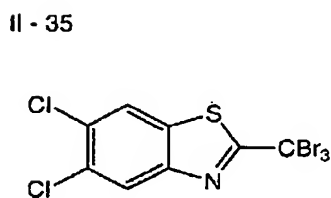
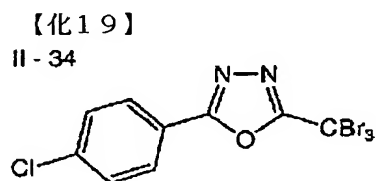
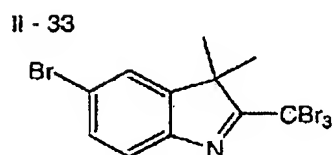


【0067】

【化18】



【 0068】



【 0069】一般式 (H) で表されるハロゲン放出プレ
カーサーの使用量は、感度やカブリなどの性能に合わせ

て所望の量でよいが、画像形成層の非感光性銀塩 1 モル
当たり 10^{-4} ~ 1 モルが好ましく、 10^{-3} ~ 5×10^{-1}

モルがさらに好ましい。

【0070】一般式(H)で表されるハロゲン放出プレカーサーは水あるいは有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して塗布液に添加し、乾燥後、膜中で微結晶状態に存在させるか、あるいは既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いるか、あるいは固体分散法として知られている方法によって、これらの化合物をガラスビーズ、ジルコニアビーズ、ジルコン・シリケートビーズなどの分散メディアを用いて、水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、サンドミルなどの公知の分散機、あるいは超音波を利用した分散機によって微細な固体状分散物を作成して塗布液に添加してもよい。

【0071】特に好ましいのは固体状分散物として添加することである。予め微細な固体状分散物を調製して添加することで安定して均一な粒子サイズで添加できるため、塗布液中で凝集を起こしたり、性能が変動したりすることが無く好ましい。特に、感光性画像形成層が熱可塑性樹脂の水分散物をバインダーとするとき、固体状分散物として添加することは最も好ましい。固体状分散物におけるハロゲン放出プレカーサーの粒子の平均粒径は0.05~5 μm が好ましく、より好ましくは0.1~1 μm である。

【0072】ハロゲン放出プレカーサーは画像記録層のほか、中間層、または保護層に含有させてもよい。特に好ましくは、画像記録層に添加される。

【0073】本発明の熱現像感光材料においては、「色調剤」と呼ばれる化合物が、銀画像の像密度(画像濃度)、銀の色調および熱現像性を改良する目的で、感光材料中に必要により添加される。有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤を使用することができる。例えば、特開昭46-6077号公報、同47-10282号公報、同49-5019号公報、同49-5020号公報、同49-91215号公報、同49-91215号公報、同50-2524号公報、同50-32927号公報、同50-67132号公報、同50-67641号公報、同50-114217号公報、同51-3223号公報、同51-27923号公報、同52-14788号公報、同52-99813号公報、同53-1020号公報、同53-76020号公報、同54-156524号公報、同54-156525号公報、同61-183642号公報、特開平4-56848号公報、特公昭49-10727号公報、同

54-20333号公報、米国特許第3,080,254号明細書、同第3,446,648号明細書、同第3,782,941号明細書、同第4,123,282号明細書、同第4,510,236号明細書、英国特許第1,380,795号明細書、ベルギー特許第841,910号明細書、特公平1-25050号公報などに開示されている。色調剤の具体例としては、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド;スクシニミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド;ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド);コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート);3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン;N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド);ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-(トリブロモメチルスルホニル)-ベンゾチアゾール);ならびに3-エチル-5-[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン;フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体;フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸、ホモフタル酸など)との組合せ;フタラジン、フタラジン誘導体(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-イソブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5,7-ジメチルフタラジン、および2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体)もしくは金属塩;フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸、ホモフタル酸など)との組合せ;キナゾリンジオン、ベンゾオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体;色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源とし

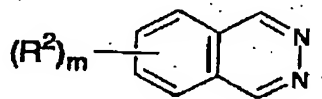
ても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオン、8-メチル-1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオンおよび6-ニトロ-1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオン；ピリミジンおよび不斉トリアジン（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど）、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン、および1, 4-ジ(オクロフェニル)-3, 6-ジメルカプト-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン）などがある。

【0074】これらの色調剤は、求められる性能（像密度、銀色調、熱現像改良）、感光材料外への揮発性、昇華性などの特性、被り防止剤などの他の添加剤と組み合わせたときの感光材料の特性などの観点から探索が進められ、多数の色調剤が報告されている。特に好ましいのは、一般式(P)で表されるフトラジン誘導体である。

【0075】

【化20】

一般式(P)



【0076】一般式(P)において、R²は水素原子または一価の置換基を表す。R²で表される置換基の例としては、アルキル基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、さらに好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、さらに好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~12、さらに好ましくは2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、さらに好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル等）、アラルキル基（好ましくは炭素数7~30、好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭

素数7~12、さらに好ましくは炭素数1~8のアラルキル基であり、例えば、ベンジル、α-メチルベンジル、2-フェニルエチル、ナフチルメチル、(4-メチルフェニル)メチル等）、アミノ基（好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、さらに好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、さらに好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、さらに好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等）、アシル基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ヒバロイル等が挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、さらに好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、さらに好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、さらに好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、さらに好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、さらに好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、さらに好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、さらに好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばメ

チルチオ、エチルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、さらに好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ等)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシル、等)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基(例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノ等)などが挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

【0077】 R^2 は、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリール

オキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基であり、さらに好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子であり、特に好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基である。

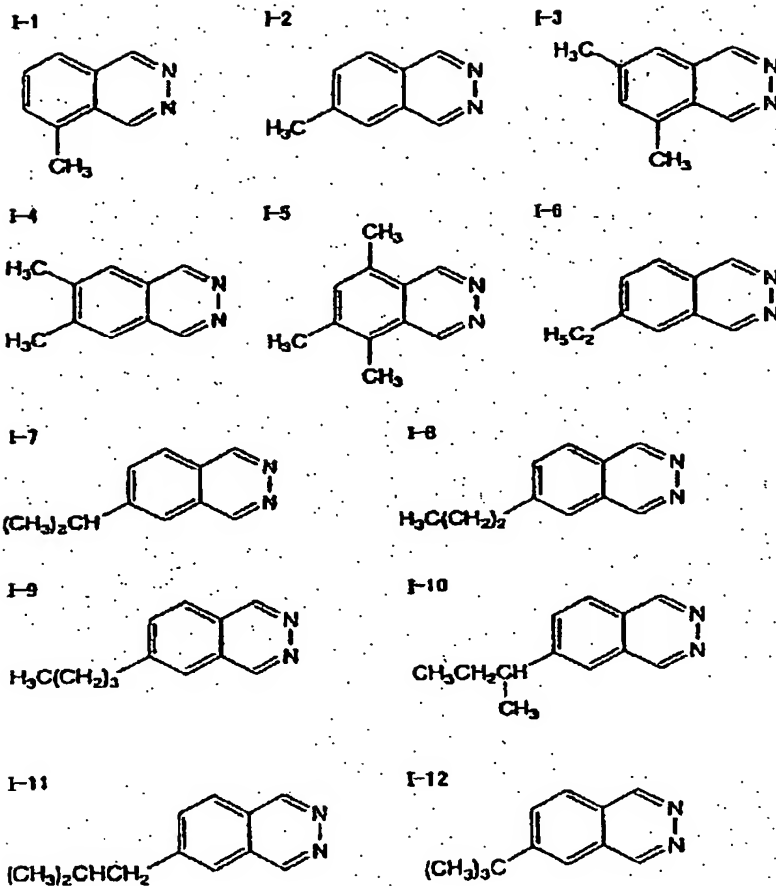
【0078】 m は1~6の整数を表し、より好ましくは3以下であり、さらに好ましくは2以下である。

(R^2) m はフタラジン環上に1~6個の R^2 がそれぞれ独立に存在することを示し、 m が2以上の場合、隣接する2つの R が脂肪族または芳香族の環を形成してもよい。脂肪族環は、好ましくは3~8員環であり、より好ましくは5~6員環である。芳香族環は、好ましくはベンゼンまたはナフタレン環である。脂肪族または芳香族の環は、ヘテロ環であってもよく、好ましくは5~6員環である。

【0079】以下に、一般式(P)で表されるフタラジン化合物の具体例を挙げるが、本発明に用いるフタラジン化合物はこれらに限定されるものではない。

【0080】

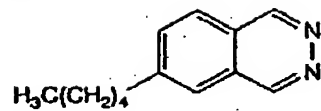
【化21】



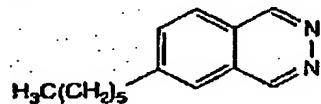
【0081】

【化22】

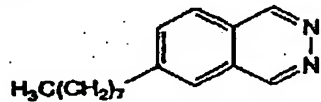
I-13



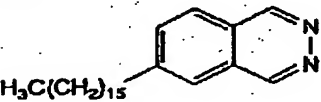
I-15



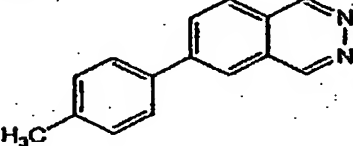
I-17



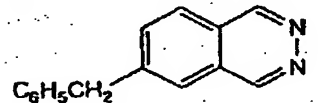
I-19



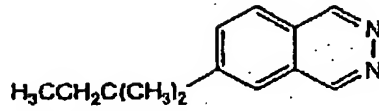
I-21



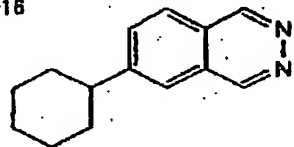
I-23



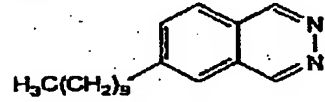
I-14



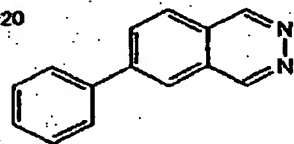
I-16



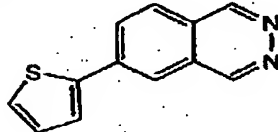
I-18



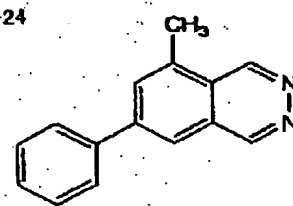
I-20



I-22



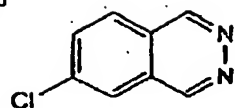
I-24



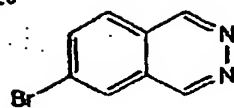
【0082】

【化23】

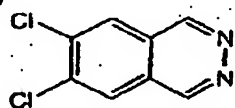
I-25



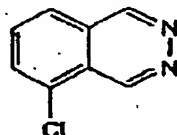
I-26



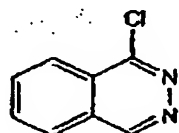
I-27



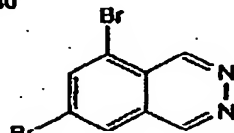
I-28



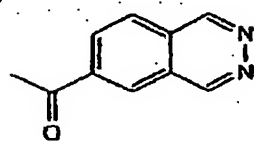
I-29



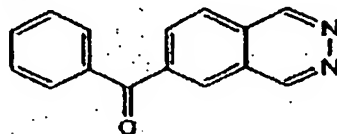
I-30



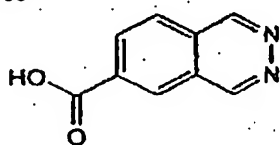
I-31



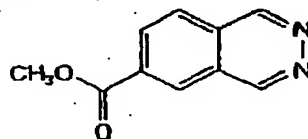
I-32



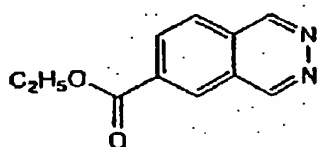
I-33



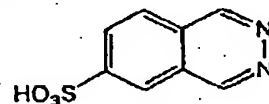
I-34



I-35



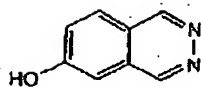
I-36



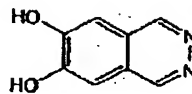
【0083】

【化24】

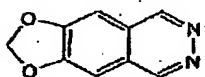
I-37



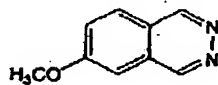
I-38



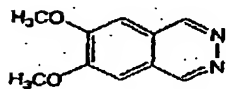
I-39



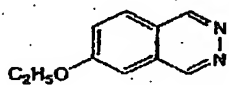
I-40



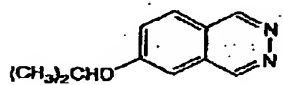
I-41



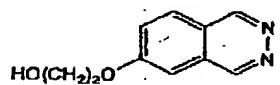
I-42



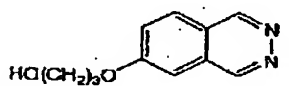
I-43



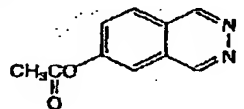
I-44



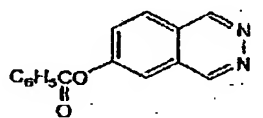
I-45



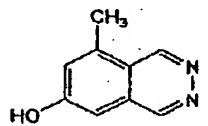
I-46



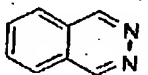
I-47



I-48



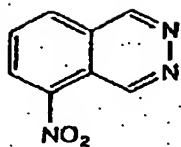
I-49



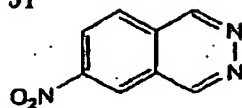
【0084】

【化25】

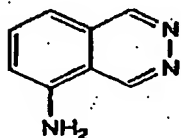
I-50



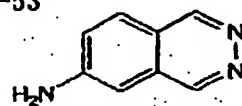
I-51



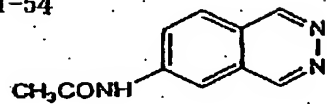
I-52



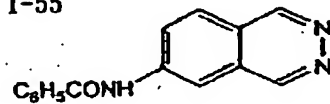
I-53



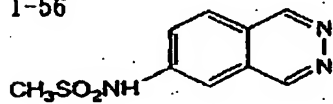
I-54



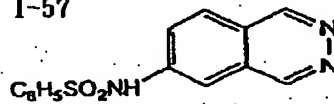
I-55



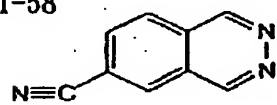
I-56



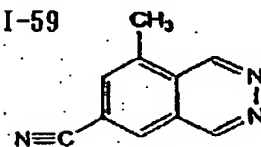
I-57



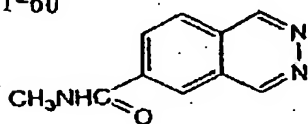
I-58



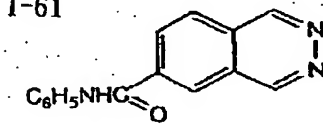
I-59



I-60



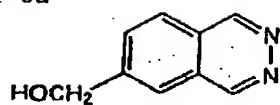
I-61



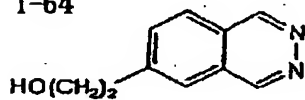
【0085】

【化26】

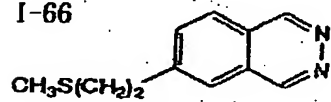
I-62



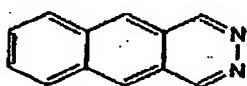
I-64



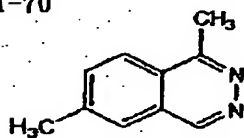
I-66



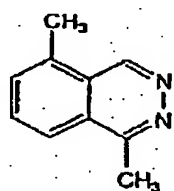
I-68



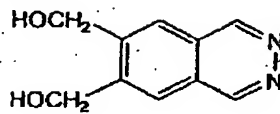
I-70



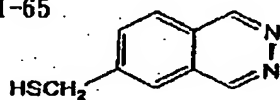
I-72



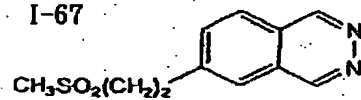
I-63



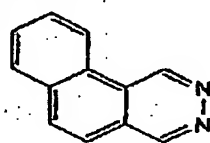
I-65



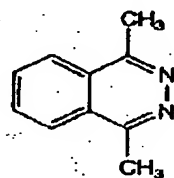
I-67



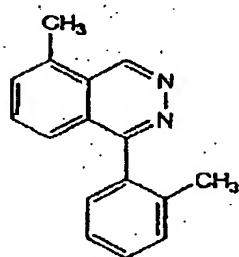
I-69



I-71

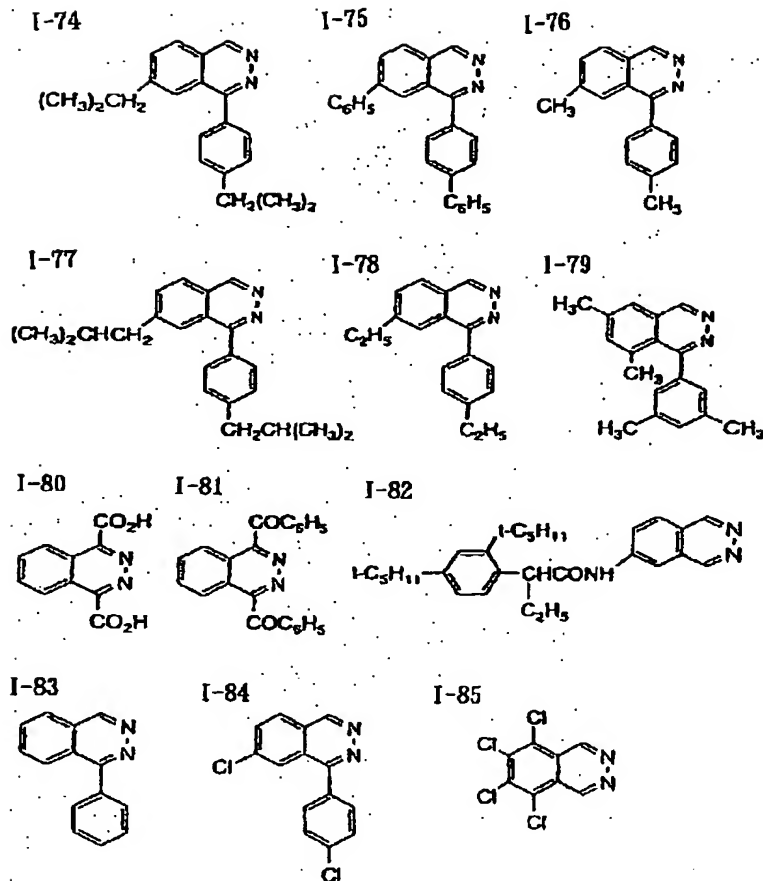


I-73



【0086】

【化27】



【0087】一般式(P)で表されるフタラジン化合物の使用量は、銀1モル当たり 10^{-4} ~1モルであることが好ましく、より好ましくは 10^{-3} ~0.3モルである。

【0088】一般式(P)で表されるフタラジン化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化物、オイルプロテクト分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。一般式(P)で表されるフタラジン化合物は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面であればいずれの層に添加してもよいが、ハロゲン化銀を含む層またはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0089】本発明の熱現像感光材料は、高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明に用いられる安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許第4,784,939号明細書、同第4,152,160号明細書、特開平9-329865号公報、特開平9-329864号公報、特開平9-281637号公報などに記載の化合物が挙げられる。安息香酸類の添加量は、いかなる量でもよいが、銀1モル当たり1 μ モル~

2モルが好ましく、より好ましくは1ミリモル~0.5モルである。安息香酸類の添加法としては、粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。安息香酸類の添加時期は、塗布液調製のいかなる工程でもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが、有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。安息香酸類は熱現像感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、画像形成層である感光層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

【0090】本発明の熱現像感光材料には、現像を抑制または促進させて現像を制御すること、分光増感効率を向上させること、現像前後の保存性を向上させることなどを目的として、メルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。メルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、 $Ar-SM^0$ 、 $Ar-S-S-Ar$ で表されるものが好ましい。式中、 M^0 は水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンもしくはテルル原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、複素芳香環はベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフ

トチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセリナゾール、ベンゾテルラゾール、カルバゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ハロゲン（例えば、臭素および塩素）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、炭素数1以上、好ましくは炭素数1～4）、アルコキシ（例えば、炭素数1以上、好ましくは炭素数1～4）、およびアリール（置換基を有していてもよい）が挙げられる。メルカプト置換複素芳香族化合物の例としては、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 2-ジチオビスベンゾチアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4-(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプト-ピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4, 6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-(5-メルカプトテトラゾール)ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N-[3-(5-メルカプトテトラゾール)フェニル]ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール、N-[3-(メルカプトアセチルアミノ)プロピル]カルバゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。メルカプト化合物の添加量は、画像形成層中の銀1モル当たり0.0001～1モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは銀1モル当たり0.001～0.3モルである。

【0091】本発明の熱現像感光材料の画像形成層（感光性層）には、可塑剤および潤滑剤として、多価アルコール（例えば、米国特許第2, 960, 404号明細書に記載された種類のグリセリンおよびジオール）、米国特許第2, 588, 765号明細書および同第3, 121, 060号明細書に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955, 061号明細書に記載のシリコーン樹

脂などを用いることができる。

【0092】本発明の熱現像感光材料の画像形成層には、色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらの染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料が用いられ、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。好ましい染料としては、アントラキノン染料（例えば特開平5-341441号公報記載の化合物1～9、特開平5-165147号公報記載の化合物3-6～18および3-23～38等）、アゾメチン染料（特開平5-341441号公報記載の化合物17～47等）、インドアニリン染料（例えば特開平5-289227号公報記載の化合物11～19、特開平5-341441号公報記載の化合物47、特開平5-165147号公報記載の化合物2-10～11等）、およびアゾ染料（特開平5-341441号公報記載の化合物10～16等）が挙げられる。染料および顔料の使用量は、目的の吸収量によって決められるが、一般的に感光材料1m²当たり1μg～1gの範囲が好ましい。染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。

【0093】本発明の熱現像感光材料においては、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを100mg/m²～5g/m²含むことが好ましい。ここでいうカルボン酸残基を有するポリマーとしては、天然高分子（ゼラチン、アルギン酸等）、変性天然高分子（カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等）、合成高分子（ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート/アクリレート共重合体、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体等）などが挙げられる。このようなポリマーのカルボキシ残基の含有量としては、ポリマー100g当たり10mmol～1.4molであることが好ましい。また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

【0094】表面保護層には、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー（例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン）、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などが挙げられる。また、表面保護層には、架橋のための架橋剤、塗布性改良のた

めの界面活性剤などを添加してもよい。

【0095】本発明において、保護層には、米国特許第3,253,921号明細書、同第2,274,782号明細書、同第2,527,583号明細書および同第2,956,879号明細書に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号明細書に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量は、露光波長での吸光度が0.1~3が好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0096】本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層（好ましくは画像形成層）を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。バック層は、所望の波長の範囲での最大吸収が約0.3以上2.0以下であることが好ましい。所望の範囲が750~1400nmである場合には、750~360nmにおける光学濃度が0.005以上0.5未満であることが好ましく、さらに光学濃度が0.001以上0.3未満のハレーション防止層であることが好ましい。所望の範囲が750nm以下である場合には、画像形成前の所望範囲の最大吸収が0.3以上2.0以下であり、さらに画像形成後の360~750nmの光学濃度が0.005以上0.3未満になるようなハレーション防止層であることが好ましい。画像形成後の光学濃度を上記の範囲に下げる方法としては特に制限はないが、例えば、ベルギー特許第733,706号明細書に記載されたように、染料による濃度を加熱による消色で低下させる方法、特開昭54-17833号公報に記載の、光照射による消色で濃度を低下させる方法等が挙げられる。

【0097】ハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は所望の範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でもよい。例えば以下に挙げるものが開示されているが、本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては、特開昭59-56458号公報、特開平2-216140号公報、同7-13295号公報、同7-11432号公報、米国特許5,380,635号明細書、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目~同第14頁左下欄9行目、特開平3-24539号公報第14頁左下欄~同第16頁右下欄記載の化合物が挙げられ、処理で消色する染料としては、特開昭52-139136号公報、同53-132334号公報、同56-501480号公報、同57-16060号公報、同57-68831号公報、同57-101835号公報、同59-182436号公報、特開平7-36145号公報、同7-199409号公報、特公昭48-33692号公報、同50-16648号公報、特公

平2-41734号公報、米国特許4,088,497号明細書、同4,283,487号明細書、同4,548,896号明細書、同5,187,049号明細書に記載の化合物が挙げられる。

【0098】バック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、具体的には、天然ポリマー、合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体が用いられ、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）およびポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類が挙げられる。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0099】本発明の熱現像感光材料は、搬送性改良のために、感光性乳剤層（好ましくは画像形成層）の表面保護層および/またはバック層またはバック層の表面保護層にマット剤を添加してもよい。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界でよく知られたものを用いることができる。マット剤として用いることのできる有機化合物の具体例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼ

ラチンなどが挙げられる。無機化合物の例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などが挙げられる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては $0.1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ の粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くてもよい。一方、マット剤は感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0100】マット剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。また、乳剤面保護層のマット度は星屑故障が生じなければいかなるものでも良いが、ベック平滑度が $500\sim10,000$ 秒が好ましく、特に $500\sim2,000$ 秒が好ましい。本発明において、熱現像感光材料が片面感光材料であり、バック層にマット剤を添加するのは好ましい態様である。バック層のマット度としてはベック平滑度が $10\sim1200$ 秒が好ましく、さらに好ましくは $50\sim700$ 秒である。

【0101】本発明で用いる熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層を構成する。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各乳剤層（感光性層）の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0102】米国特許第4,460,681号明細書および同第4,374,921号明細書に示されるような裏面抵抗性加熱層（backside resistive heating layer）を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。本発明の熱現像感光材料において、画像形成層（感光性層）、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用い

てもよい。硬膜剤の例としては、米国特許第4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報等に記載のポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号明細書等に記載のエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報等に記載のビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0103】本発明の熱現像感光材料においては、塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号公報、米国特許第5,380,644号明細書等に記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号公報、同63-188135号公報等に記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第3,885,965号明細書等に記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平6-301140号公報等に記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0104】本発明の熱現像感光材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などが挙げられる。可撓性基材、特に、バライタおよび／または部分的にアセチル化された α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2～10の α -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。このような支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。これらのうちでも $75\sim200\mu\text{m}$ 程度の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート（PET）が特に好ましい。

【0105】一般に、プラスチックフィルムを 80°C 以上の処理の熱現像機に通すと一般にフィルムの寸法が伸縮する。処理後の材料を印刷製版用途として使用する場合、この伸縮は精密多色印刷を行う時に重大な問題となる。よって、本発明では2軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくす工夫をした、寸法変化の小さいフィルムを用いることが好ましい。例えば、熱現像用写真乳剤を塗布する前に $100^{\circ}\text{C}\sim210^{\circ}\text{C}$ の範囲で熱処理したポリエチレンテレフタレートなどが好ましく用いられる。ガラス転移温度の高いものも好ましく、ポリエーテルエチルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート等が使用できる。

【0106】本発明の熱現像感光材料は、帯電防止のた

め、例えば、可溶性塩（例えば塩化物、硝酸塩など）、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号明細書および同第3,206,312号明細書などに記載のイオン性ポリマー、または米国特許第3,428,451号明細書等に記載の不溶性無機塩、特開昭60-252349号公報、同57-104931号公報に記載されている酸化スズ微粒子などを含む層を有してもよい。本発明の熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては、特開平7-13295号公報10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号明細書、米国特許第3,432,300号明細書、同第3,698,909号明細書、同第3,574,627号明細書、同第3,573,050号明細書、同第3,764,337号明細書および同第4,042,394号明細書に例示されている。

【0107】本発明において、熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。本発明における熱現像感光材料の中に、追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感光材料はその感光材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感光材料とならないことが好ましい。

【0108】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像感光材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして、特公平5-56499号公報、特許第684453号明細書、特開平9-292695号公報、特開平9-297385号公報および国際公開WO95/30934号公報に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして、特開平7-13294号公報、国際公開WO97/28489号公報、同97/28488号公報および同97/28487号公報に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃であり、特に好ましくは100～117℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましい。

【0109】熱現像時における熱現像感光材料の寸法変

化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上115℃未満（好ましくは113℃以下）の温度で画像が出ないようにして5秒以上加熱した後、110℃以上（好ましくは130℃以下）で熱現像して画像形成させる方法（いわゆる多段階加熱方法）を採用することが有効である。本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0110】本発明の感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号公報などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、国際公開WO95/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。本発明の感光材料を露光するにはSPIE vol.169 Laser Printing 116 128頁（1979）、特開平4-51043号公報、国際公開WO95/31754号公報などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0111】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。しがたって、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【0112】

【実施例】＜実施例1＞

《支持体の作成》

（下塗り塗布液Aの調製）ポリエステル共重合体水分散物ベスレジンA515GB（30%、高松油脂（株）製）200mlにポリスチレン微粒子（平均粒径0.2μm）1g、界面活性剤1（1質量%）20mlを添加し、これに蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Aとした。

【0113】（下塗り塗布液Bの調製）蒸留水680mlにスチレン-ブタジエン共重合体水分散物（スチレン/ブタジエン/イタコン酸=47/50/3（質量比）、濃度30質量%）200ml、ポリスチレン微粒子（平均粒径2.5μm）0.1gを添加し、さらに蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Bとした。

【0114】（下塗り塗布液Cの調製）イナートゼラチン10gを蒸留水500mlに溶解し、そこに特開昭61-20033号公報記載の酸化スズ-酸化アンチモン複合物微粒子の水分散物（40質量%）40gを添加し、これに蒸留水を加えて1000mlにして下塗り塗

布液Cとした。

【0115】(下塗り支持体の作成) 厚み $175\mu\text{m}$ のPETフィルムにコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Aをバーコーターでウェット塗布量が $5\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥した。乾燥膜厚は約 $0.3\mu\text{m}$ であった。次いでこの裏面(バック面)にコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Bをバーコーターでウェット塗布量が $5\text{ml}/\text{m}^2$ 、乾燥膜厚が約 $0.3\mu\text{m}$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、さらにこの上に下塗り塗布液Cをバーコーターでウェット塗布量が $3\text{ml}/\text{m}^2$ 、乾燥膜厚が約 $0.03\mu\text{m}$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、下塗り支持体を作成した。

【0116】《有機酸銀分散物の調製》ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22 85R) 43.8g 、蒸留水 730ml 、tert-ブタノール 60ml を 79°C で攪拌しながら、 1N 水酸化ナトリウム水溶液 117ml を55分かけて添加し、240分反応させた。次いで、硝酸銀 19.2g の水溶液 112.5ml を45秒かけて添加し、そのまま20分間放置し、 30°C に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分 100g 相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA205) 7.4g および水を添加し、全体量を 385g としてからホモミキサーにて予備分散した。

【0117】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zイントラクションチャンバー使用)の圧力を $1750\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物Bを得た。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は平均短径 $0.04\mu\text{m}$ 、平均長径 $0.8\mu\text{m}$ 、変動係数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd. 製MasterSizer Xにて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をイントラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0118】《還元剤分散物Aの調製》還元剤A 80g とクラレ(株)製変性ポバールMP203の20%水溶液 64g に水 176g を添加しよく混合してスラリーとした。平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物は、平均粒径 $0.45\mu\text{m}$ であった。

【0119】《メルカプト化合物の20質量%分散物の

調製》3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1, 2, 4-トリアゾール 64g とクラレ(株)製変性ポバールMP203の20%水溶液 32g に水 224g を添加しよく混合してスラリーとした。平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて10時間分散しメルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径 $0.67\mu\text{m}$ であった。

【0120】《有機ポリハロゲン化合物の30質量%分散物の調製》2-トリブプロモメチルスルホニルナフタレンを 116g とクラレ(株)製変性ポバールMP203の20質量%水溶液 48g と水 224g を添加しよく混合してスラリーとした。平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれるポリハロゲン化合物粒子は平均粒径 $0.74\mu\text{m}$ であった。

【0121】《化合物Gの22質量%分散物の調製》化合物Gを 10kg と変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液 10kg に、水 16kg を添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2g と水を加えて化合物Gの濃度が22質量%になるように調製し、分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる化合物Gの粒子はメジアン径 $0.55\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0122】《フタラジン化合物のメタノール溶液の調製》フタラジン化合物として、6-イソプロピルフタラジン 26g をメタノール 100ml に溶解して使用した。

《顔料の20質量%分散物の調製》C.I. Pigment Blue 60を 64g と花王(株)製デモールNを 6.4g に水 250g を添加しよく混合してスラリーとした。平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ 800g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0123】《ハロゲン化銀粒子1の調製》蒸留水 142ml に1質量%臭化カリウム溶液 6.7ml を加

え、さらに1N硝酸を8.2ml、フタル化ゼラチン21.8gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、35℃に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159mlに希釈した溶液a1と、臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200mlに希釈した溶液b1を準備し、コントロールダブルジェット法でpAgを8.1に維持しながら、溶液a1の全量を一定流量で1分間かけて添加した。(溶液b1は、コントロールダブルジェット法にて添加)その後3.5質量%の過酸化水素水溶液を30ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの3質量%水溶液を336ml添加した。その後、再び溶液a1を蒸留水希釈して317.5mlにした溶液a2と、溶液b1に対して最終的に銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム酸二カリウムを溶解し液量を溶液b1の2倍の400mlまで蒸留水希釈した溶液b2を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAgを8.1に維持しながら、一定流量で溶液a2を10分間かけて全量添加した。(溶液b2は、コントロールダブルジェット法で添加)その後2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールの0.5質量%メタノール溶液を50ml添加し、さらに硝酸銀でpAgを7.5に上げてから1N硫酸を用いてpHを3.8に調整し攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加えて1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

【0124】得られたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.031 μ m、球相当径の変動係数11%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカム法を用いて85%と求められた。上記乳剤を攪拌しながら50℃に昇温し、N,N-ジヒドロキシーN,N-ジエチルメラミンの0.5質量%メタノール溶液を5mlとフェノキシエタノールの3.5質量%メタノール溶液5mlを加え、1分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モルに対して 3×10^{-5} モル加えた。さらに2分後分光増感色素1の固体分散物(ゼラチン水溶液)を銀1モル当たり、 5×10^{-3} モル加え、さらに2分後テルル化合物を銀1モル当たり 5×10^{-5} モル加えて50分間熟成した。熟成終了間際に、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを銀1モル当たり 1×10^{-3} モル添加して温度を下げ、化学増感を終了しハロゲン化銀粒子1を作成した。

【0125】《ハロゲン化銀粒子2の調製》水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gおよび硝酸アンモニウム0.9gを含む水溶液159mlと臭化カリウムおよびヨウ化カ

リウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gおよび硝酸アンモニウム2gを含む水溶液476mlおよび1リットル中に 1×10^{-5} モルの六塩化イリジウム酸二カリウムと1モルの臭化カリウムを含む水溶液pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシー-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調整し、ヨウ臭化銀粒子(ヨウ素含量コア8モル%、平均2モル%、平均サイズ0.05 μ m、投影面積変動係数8%、[100]面比率88%の立方体粒子)の調製を終えた。

【0126】こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 μ モルと2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを 1×10^{-5} モル、 5×10^{-5} モルのテルル化合物、塩化金酸 3.5×10^{-8} モル、チオシアン酸 2.7×10^{-4} モルを添加し、120分間熟成した後40℃に急冷したのち、 1×10^{-4} モルの分光増感色素1と 5×10^{-4} モルの2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを添加し30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤2を得た。

【0127】《画像形成面の塗布液の調製》

(画像形成層塗布液)上記で得た有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液5gを混合し40℃に保った中へ、還元剤分散物Aを35g、化合物Gの分散物20.3g、顔料C.I. Pigment Blue 60の5質量%水分散物を4.8g、有機ポリハロゲン化物30質量%分散物10.7g、およびメルカプト化合物20質量%分散物3.1gを添加した。その後、40℃に保温したUF精製したSBRラテックス40質量%を106gを添加して十分攪拌した後、フタラジン化合物のメタノール液を6mlを添加し有機酸銀含有液を得た。また、ハロゲン化銀粒子1を5gとハロゲン化銀粒子2を5gとを塗布直前にスタチックミキサーで有機酸銀含有液と混合し乳剤層塗布液を調製しそのままコーティングダイへ塗布銀量1.5g/m²となるように送液した。

【0128】UF精製したSBRラテックスは以下のようを得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF(限外濾過)精製用モジュール、FS03FCFUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製したものをを用いた。この時ラテックス濃度は40質量%であった。(SBRラテックス:St(68)Bu(29)AA(3)のラテックス)平均粒径0.1 μ m、濃度45質量%、平衡含水率

(25℃相対湿度60%) 0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30Sを使用し、ラテックス原液(40質量%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0129】(中間層塗布液) ポリビニルアルコールPVA 205 (クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比59/9/26/5/1)ラテックス27.5質量%液226gに、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、ベンジルアルコール4g、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート1gとベンゾイソチアゾリノン10mgを加えて中間層塗布液とし、5ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

【0130】(保護層第1層塗布液) イナートゼラチン80gを水に溶解し、フタル酸の10質量%メタノール溶液を138ml、1Nの硫酸を28ml、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール1gを加え、総量1000gになるように水を加えて塗布液とし、10ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

【0131】(保護層第2層塗布液) イナートゼラチン100gを水に溶解し、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を20ml、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を16ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.0μm)25g、1Nの硫酸を44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量1555gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、10ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

【0132】《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液の調製) 塩基プレカーサー化合物64g、および花王(株)製界面活性剤デモールN10gを蒸留水246mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 GallonサンドグライNDERミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2μmの、塩基プレカーサーの固体微粒子分散液を得た。

(染料固体微粒子分散液の調製) シアニン染料化合物9.6gおよびp-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 GallonサンドグライNDERミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2μmの染料固体微粒子分散液を得た。

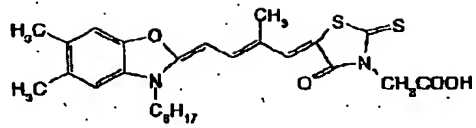
【0133】(ハレーション防止層塗布液の調製) ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液70g、上記染料の固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5μm)1.5g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物の1質量%水溶液0.2g、水を844ml混合しハレーション防止層塗布液を調製した。

【0134】(バック保護層塗布液の調製) 容器を40℃に保温しゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、tert-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、C₈F₁₇SO₃Kを32mg、C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)(CH₂CH₂O)₄(CH₂)₄SO₃Naを64mg、水を950ml混合して保護層塗布液とした。実施例1に用いた化合物を以下に示す。

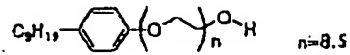
【0135】

【化28】

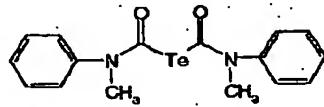
分光増感色素 1



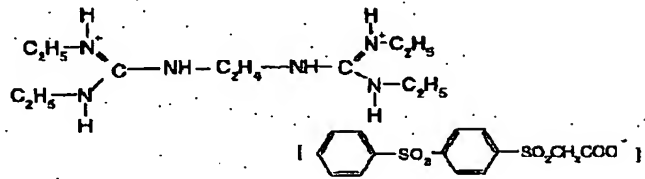
界面活性剤 1



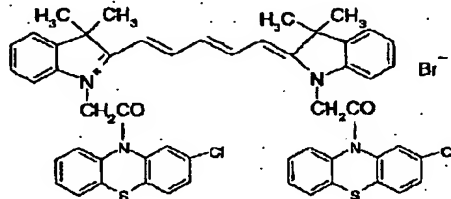
テルル増感剤



塩基プレカーサー化合物



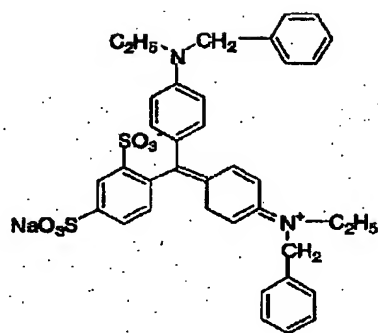
シアニン染料化合物



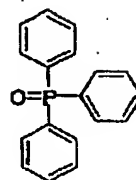
【 0 1 3 6 】

【 化 2 9 】

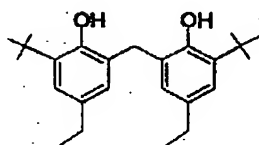
青色染料化合物



化合物G



還元剤A



【0137】《比較サンプルAの作製》上記下塗りを施した支持体にハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が 0.04 g/m^2 となり、バック保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1 g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥しハレーション防止バック層を作成した後、バック面と反対の面に下塗面から画像形成層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、比較サンプルAを作製した。

【0138】《比較サンプルB、C、D、Eの作製》比較サンプルAの画像形成層に本発明には含まれない比較化合物aをトータル塗布銀量1モル当たり 0.01 モルになるように添加して比較サンプルBを作成し、 0.08 モルになるように添加して比較サンプルCを作成した。比較化合物aは次の組成の固体状分散物を作成して添加した。同様に、比較化合物bを 0.01 モル含む比較サンプルD、 0.08 モル含む比較サンプルEを作成した。

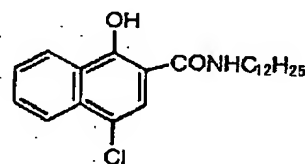
【0139】(比較化合物aの分散物調製) 比較化合物aを 100 g と変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)のMP-203) 100 g 、レオポールBX(竹本油脂(株)の商品名、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ) 2.1 g に水 600 g を添加し、良く混合しスラリーを作成した。このスラリーを分散ビーズ(平均直径 0.5 mm のジルコニア粒) 840 g とともにベッセルに入れ、分散機サンドミル(1/4 Gサンドグライnderミル、アイメックス(株)製)で5時間分散し、平均粒子サイズ $0.45 \mu\text{m}$ の分散物を得た。

【0140】(比較化合物bの分散物調製) 比較化合物aの分散物調製において比較化合物aの代わりに比較化合物bを用いて、比較化合物bの分散物を調製した。平均粒子サイズ $0.4 \mu\text{m}$ であった。

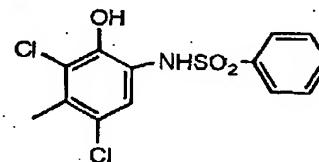
【0141】

【化30】

比較化合物 a



比較化合物 b



【0142】《本発明のサンプル 1-1 の作製》比較サンプルAの画像形成層に本発明の一般式(1)の化合物No. 5をトータル塗布銀量1モル当たり 0.01 モルになるように添加し本発明のサンプル 1-1 を作成した。化合物No. 5は次の組成の固体状分散物を作成して添加した。

(化合物No. 5の分散物調製) 化合物No. 5を 100 g と変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)のMP-2

03) 100g、レオポールBX（竹本油脂（株）の商品名、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ）2.1gに水600gを添加し、良く混合しスラリーを作成した。このスラリーを分散ビーズ（平均直径0.5mmのジルコニア粒）840gとともにベッセルに入れ、分散機サンドミル（1/4Gサンドグラインダーミル、アイメックス（株）製）で5時間分散し、平均粒子サイズ0.4 μ mの分散物を得た。

【0143】各感光材料試料について下記評価を実施した。

（写真性能の評価）647nmKrレーザー感光計（最大出力500mW）で法線に対して30度の斜度で感光材料を露光した後、感光材料を室温、相対湿度50%の環境下に1時間放置したのち、119℃で10秒、15秒、20秒間、熱現像し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、 D_{min} （カブリ）、 D_{max} で評価した。結果を表1に示した。

【0144】

【表1】

サンプルNo	119℃、10s		119℃、15s		119℃、20s	
	D_{min}	D_{max}	D_{min}	D_{max}	D_{min}	D_{max}
比較サンプルA	0.11	0.58	0.12	1.52	0.14	1.91
比較サンプルB	0.11	0.99	0.12	1.65	0.15	1.94
比較サンプルC	0.11	1.31	0.14	1.89	0.25	2.05
比較サンプルD	0.11	0.72	0.13	1.60	0.17	1.90
比較サンプルE	0.11	1.15	0.18	1.73	0.33	1.98
本発明のサンプル1-1	0.11	1.36	0.12	1.95	0.14	2.05

【0145】（結果）本発明のサンプルは、迅速に画像が形成できた。比較化合物aおよびbに比べて少ない添加量で有効であり、かぶりを増大させずに高い黒化濃度が得られた。

【0146】＜実施例2＞実施例1の本発明のサンプル1における化合物No. 5の代わりに、それぞれ等モル

で化合物No. 1、2、4、10、11、15、17、19を添加した本発明のサンプル1-2～1-9を作成した。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

【0147】

【表2】

サンプルNo	化合物 No.	119℃、10s		119℃、15s		119℃、20s	
		D_{min}	D_{max}	D_{min}	D_{max}	D_{min}	D_{max}
本発明のサンプル 1-2	1	0.11	1.29	0.12	1.70	0.14	1.95
本発明のサンプル 1-3	2	0.11	1.41	0.12	1.99	0.15	1.94
本発明のサンプル 1-4	4	0.11	1.42	0.12	2.01	0.15	2.08
本発明のサンプル 1-5	10	0.11	1.32	0.12	1.90	0.16	2.05
本発明のサンプル 1-6	11	0.11	1.30	0.12	1.82	0.14	2.02
本発明のサンプル 1-7	15	0.11	1.43	0.12	2.04	0.15	2.11
本発明のサンプル 1-8	17	0.11	1.33	0.12	1.95	0.14	2.05
本発明のサンプル 1-9	19	0.11	1.31	0.12	1.77	0.14	2.03

【0148】実施例1と同様に本発明のサンプルは、 D_{min} の増加が少なく、短い現像時間で高い画像濃度が得られる。

【0149】＜実施例3＞

下塗り層(a)

ポリマーラテックスV-5

コア部90重量%、シェル部10重量%のコアシェルタイプのラテックスで、

《バック層を設け、熱処理した支持体の作製》

（下塗り層の塗布）厚み120 μ mのPETベースの一方の面に次の下塗り層（a）と下塗り層（b）とを塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥した。

コア部 塩化ビニリデン／メチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリ
ロニトリル／アクリル酸＝93／3／3／0.9／0.1（重量％）
シェル部 塩化ビニリデン／メチルアクリレート／メチルメタクリレート／アク
リロニトリル／アクリル酸＝88／3／3／3／3（重量％）重量平均分子量3
8000 固形分量3.0g/m²
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン 23mg/m²
マツト剤（ポリスチレン、平均粒子径2.4μm） 1.5mg/m²

【0150】

下塗り層(b)

アルカリ処理ゼラチン

(Ca²⁺ 含量30ppm、ゼリー強度230g) 83mg/m²化合物A 1mg/m²化合物H 2mg/m²メチルセルロース 4mg/m²エマレックス710（日本エマルジョン（株）の商品名、ポリオキシエチレン）
3mg/m²

(バック層の塗布)

PETベースのもう一方の面に次のバック層を設けた。

バック第一層

ジュリマーET-410（日本純薬（株）製） 38mg/m²SnO₂/Sb（重量比9／1、石原産業（株）製の針状粒子で、商品名FS
-10D） 200mg/m²染料-A 20mg/m²マツト剤（ポリメチルメタクリレート粒子、平均粒子サイズ5μm）
10mg/m²架橋剤（デナコールEX-614B、ナガセ化成工業（株）製）
13mg/m²

【0151】

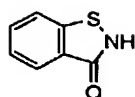
バック第二層

ラテックスバインダー（ケミパールS-120、三井石油化学（株）製）
500mg/m²コロイダルシリカ（スノーテックス-C、（日産化学工業（株）製）
40mg/m²架橋剤（デナコールEX-614B、ナガセ化成工業（株）製）
30mg/m²

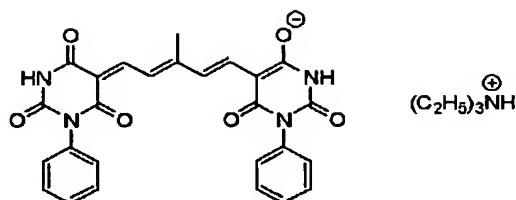
【0152】

【化31】

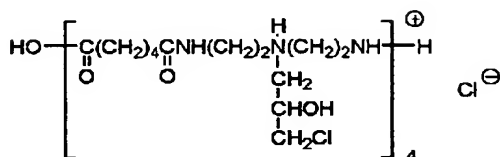
化合物 A



染料 A



化合物 H



【0153】両バック層は逐次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥した。

(支持体の熱処理) 下塗り層、およびバック層を塗布し、乾燥した後、張力5kg/cm²、温度130℃で10分間の第一熱処理、続いて張力10kg/cm²、温度40℃で15秒の第二熱処理を行った。

【0154】《比較用サンプルの作製》

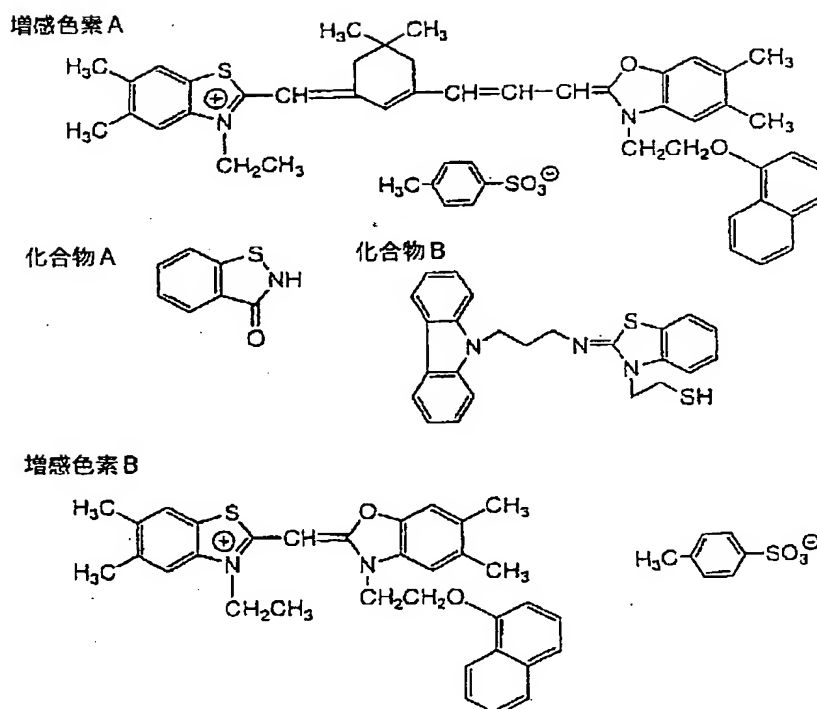
(感光性ハロゲン化銀乳剤の調製) 水700mlにフタル化ゼラチン11g、臭化カリウム30mg、およびチオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解して温度35℃にして、pH5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを1モル/リットル含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6.5分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gを含む水溶液476mlと臭化カリウムを1モル/リットル含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間か

けて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ、脱塩処理した。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調整し、臭化銀粒子(平均粒子サイズ0.12μm、投影面積直径変動係数8%、(10.0)面比率88%の立方体粒子)の調製を終えた。

【0155】こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して、銀1モル当たりチオスルホン酸ナトリウム8.5×10⁻⁴モル添加し、120分間熟成した後、40℃に急冷して1×10⁻⁵モルの増感色素Aと5×10⁻⁵モルの化合物B、および5×10⁻⁵モルのN-メチル-N'-{3-(メルカプトテトラゾリル)フェニル}ウレア、化合物Aを100ppm添加し、30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤Aを得た。

【0156】

【化32】



【0157】(有機酸銀分散物Aの調製) ステアリン酸 4.4 g、ベヘン酸 39.4 g、蒸留水 770 ml を 90℃で攪拌しながら 1N-NaOH 水溶液 103 ml を添加し、240 分間反応させた後、75℃に降温した。ついで、硝酸銀 19.2 g 含む水溶液 112.5 ml を 45 秒かけて添加し、そのまま 20 分間放置し、30℃に降温した。次に、吸引濾過によって固形分を濾別し、濾水の電気伝導度が 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得た固形分にポリビニルアルコール 10 wt% 水溶液 100 ml を添加し、さらに総重量が 270 g になるように水を加えた。次に、自動乳鉢で粗分散してから、分散機“ナノマイザー”(ナノマイザ(株)製)を用いて衝突時の圧力 1000 kg/cm² で分散し、平均短径 0.04 μm 、平均長径 0.8 μm 、変動係数 30% の針状粒子分散物を得た。

【0158】(還元剤分散物の調製)

還元剤分散物 B

還元剤 B 100 g と変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)の MP-203) 100 g、レオポール BX (竹本油脂

可溶化液 A

フタラジン誘導体 A

レオポール BX (竹本油脂(株)の商品名、トリイソプロピルナフタレンスルホンナソード)

ポリビニルアルコール(クラレ(株)の PVA-217) (20% 水溶液)

水

25 g

2.1 g

100 g

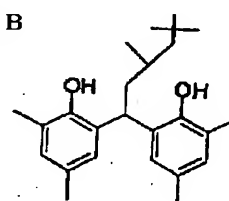
373 g

(株)の商品名、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ) 2.1 g に水 600 g を添加し、良く混合しスラリーを作成した。このスラリーを分散ビーズ(平均直径 0.5 mm のジルコニア粒) 840 g とともにベッセルに入れ、分散機サンドミル(1/4 G サンドグライNDERミル、アイメックス(株)製)で 5 時間分散し、平均粒子サイズ 0.4 μm の還元剤分散物 B を得た。

【0159】

【化33】

還元剤 B

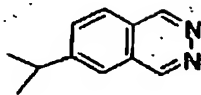


【0160】(フタラジン誘導体 A 分散物の調製) 次の割合で混合攪拌して次のフタラジン誘導体 A の可溶化液 A を作成した。

【0161】

【化34】

フタラジン誘導体A

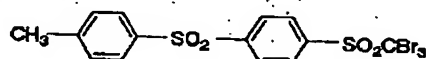


【0162】(有機ポリハロゲン化合物の固体微粒子分散物の調製) 有機ポリハロゲン化合物A 30 gに対してヒドロキシプロピルメチルセルロース0.5 g、化合物C 0.5 gと、水88.5 gを添加し良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。その後、還元剤固体微粒子分散物の調製と同様にして、固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80 wt %が0.3以上1.0以下であった。

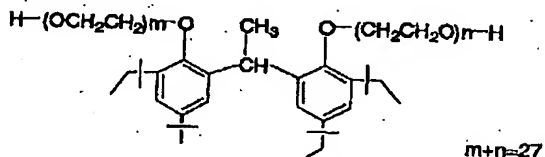
【0163】

【化35】

有機ポリハロゲン化合物 A



化合物 C

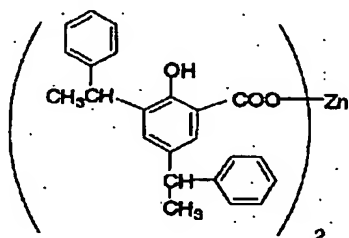


【0164】(サリチル酸誘導体分散物Aの調製) サリチル酸誘導体A 30 gと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)のMP-203) 30 g、レオボールBX(竹本油脂(株)の商品名、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ) 0.6 gに水210 gを添加し、良く混合しスラリーを作成した。このスラリーを分散ビーズ(平均直径0.5 mmのジルコニア粒) 960 gとともにベッセルに入れ、分散機サンドミル(1/4 Gサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)で5時間分散した。水105 gで希釈して分散物を取り出し、平均粒子サイズ0.4 μ mのサリチル酸誘導体分散物Aを得た。

【0165】

【化36】

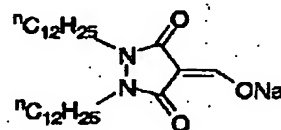
サリチル酸誘導体A



【0166】(超硬調化剤の分散物Aの調製) 超硬調化剤A 10 gと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)のMP-203) 10 g、レオボールBX(竹本油脂(株)の商品名、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ) 0.2 gに水250 gを添加し、良く混合しスラリーを作成した。このスラリーを分散ビーズ(平均直径0.5 mmのジルコニア粒) 960 gとともにベッセルに入れ、分散機サンドミル(1/4 Gサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)で5時間分散した。水105 gで希釈して分散物を取り出し、平均粒子サイズ0.2 μ mの超硬調化剤の分散物Aを得た。

【0167】

【化37】



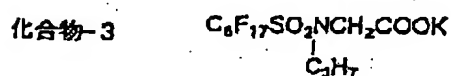
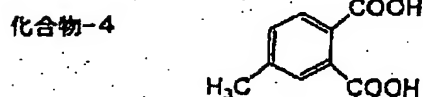
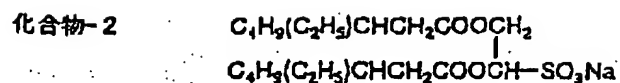
超硬調化剤A

【0168】(画像記録層の調製と塗布) 前記バック/下塗り層のついたPET支持体の下塗り層(a)、(b)のついた側に下記の画像記録層と保護層を同時重層塗布した。上記の有機銀分散物41 g、感光性ハロゲン化銀乳剤A 9.3 g、還元剤分散物B 35.5 g、サリチル酸誘導体分散物Aを2.1 g、Lac star #33 07 B(大日本インキ化学工業(株)製、SBRラテックス; Tg 13°C、49 wt %) 21 g、クラレポパール MP-203 10 wt %を4.9 g、フタラジン誘導体可溶化液Aが5.7 g、有機ポリハロゲン化合物分散物4.8 g、5-メチルベンゾトリアゾール3 mg、染料Aを2 mg、超硬調化剤の分散物Aを2.5 g、さらに水25 gを加えて良く混合した。塗布銀量が1.0 g/m²になるように塗布した。

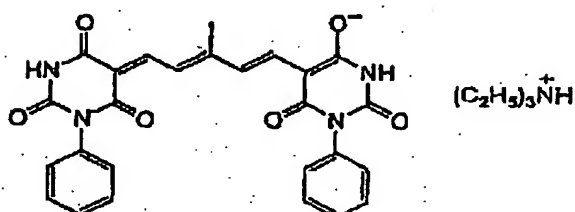
【0169】(保護層の調製と塗布) 固形分27.5%のポリマーラテックス(メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレートメタアクリル酸=59/9/26/5/1の共重合体でガラス転移温度55°C) 109 gに、H₂O 3.75 gを加え、造膜助剤として2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノ(2-メチルプロパネート) 4.5 g、化合物2 0.45 g、化合物3 0.125 g、化合物4 0.0125 mol、およびポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA-217) 2.25 gを加え、さらにH₂Oを加えて、150 gとし、塗布液とした。感光性層の上に、ポリマーラテックスの塗布量が2.0 g/m²になるように塗布した。

【0170】

【化38】



染料A



【0171】2層を同時重層塗布し、塗布後、60℃で2分間乾燥した。得られた試料を比較サンプルFとする。

【0172】《比較サンプルG、H、I、Jの作製》比較サンプルFにおいて、画像記録層に比較化合物aをトータル銀1モル当たり0.01モル添加し、その他は同様にして比較サンプルGを作成し、0.08モル添加して比較サンプルHを作成した。同様にして、比較化合物bを0.01モル含む比較サンプルI、0.08モル含む比較サンプルJを作成した。

【0173】《本発明のサンプルの作製》比較サンプルFにおいて、画像記録層に本発明の一般式(1)の化合物をトータル銀1モル当たり0.01モル添加した。用

いた化合物を表3に示した。その他は同様にしてサンプル2-1～2-9を作成した。

【0174】(写真性の評価)本発明のサンプル2-1～2-10、および比較サンプルF～Jを780nmにピークをもつ干渉フィルターと濃度差0.1の階段濃度ウェッジを介して、発光時間10⁻⁶秒のキセノンフラッシュ光で露光し、室温、相対湿度50%の環境下に1時間放置したのち、119℃、10秒、15秒、20秒、間、熱現像処理を行った。得られた画像濃度を測定し、実施例1と同様に、D_{min}、D_{max}を表3に示した。

【0175】

【表3】

サンプルNo	一般式(1)の化合物No.	119℃、10s		119℃、15s		119℃、20s	
		D _{min}	D _{max}	D _{min}	D _{max}	D _{min}	D _{max}
比較サンプルF	なし	0.10	0.42	0.10	2.81	0.11	3.55
比較サンプルG	(本発明外の比較化合物 a)	0.10	0.45	0.11	3.03	0.13	3.52
比較サンプルH	〃	0.10	0.54	0.16	3.35	0.37	3.44
比較サンプルI	(本発明外の比較化合物 b)	0.10	0.44	0.12	3.00	0.17	3.53
比較サンプルJ	〃	0.10	0.51	0.18	3.29	0.45	3.54
本発明のサンプル 2-1	1	0.10	0.74	0.10	3.58	0.12	3.58
本発明のサンプル 2-2	2	0.10	0.92	0.10	3.61	0.11	3.7
本発明のサンプル 2-3	4	0.10	0.96	0.10	3.72	0.13	3.72
本発明のサンプル 2-4	5	0.10	0.94	0.10	3.69	0.15	3.73
本発明のサンプル 2-5	10	0.10	0.83	0.10	3.59	0.11	3.65
本発明のサンプル 2-6	11	0.10	0.62	0.10	3.51	0.11	3.57
本発明のサンプル 2-7	15	0.10	1.13	0.11	3.74	0.12	3.75
本発明のサンプル 2-8	17	0.10	0.95	0.10	3.71	0.13	3.72
本発明のサンプル 2-9	19	0.10	0.65	0.10	3.55	0.11	3.59

【0176】(結果)表3のデータより、本発明の一般式(1)の化合物はかぶりの増大が軽微で現像促進効果が

大きいことがわかる。なかでも化合物15、17、4、5、2、1が特に良好な結果を示した。

THIS PAGE BLANK (USPTO)